

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
CENTRO TECNOLÓGICO – ESCOLA DE ENGENHARIA
MESTRADO EM SISTEMAS DE GESTÃO

LEANDRO JOAQUIM RODRIGUES PEREIRA

**CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE GÁS NATURAL
EMPREGADAS COMO PADRÕES NO MERCADO BRASILEIRO**

Niterói
2006

LEANDRO JOAQUIM RODRIGUES PEREIRA

**CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE GÁS NATURAL
EMPREGADAS COMO PADRÕES NO MERCADO BRASILEIRO**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Profissional em Sistemas de Gestão da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre. Área de Concentração: Gestão pela Qualidade Total.

Orientador:
Prof. Fernando B. Mainier, D. Sc.

Niterói
2006

LEANDRO JOAQUIM RODRIGUES PEREIRA

**CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS DE GÁS NATURAL
EMPREGADAS COMO PADRÕES NO MERCADO BRASILEIRO**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Profissional em Sistemas de Gestão da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre. Área de Concentração: Gestão pela Qualidade Total.

Aprovada em 14 de dezembro de 2006.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Fernando B. Mainier, D. Sc. – Orientador
Universidade Federal Fluminense

Prof. Rogério Lacerda, D. Sc. – Co-Orientador
Universidade Federal Fluminense

Prof^a. Rosenir Rita de Cássia M. da Silva, D. Sc.
Universidade Federal Fluminense

Prof. Fábio Merçon, D.Sc.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Dedico este trabalho a Márcia e a Pedro.

AGRADECIMENTOS

Antes de qualquer coisa agradeço a Deus, principal força que me move, alfa e ômega.

A meus pais.

Ao professor Mainier, pela incrível sensibilidade que só os verdadeiros mestres possuem.

Ao professor Rogério, pela excelente proposta técnica dessa dissertação.

Ao Inmetro/Dquim, pelo apoio a pesquisa e incentivo ao aprimoramento profissional, sem o qual não seria possível me dedicar a este tema.

Ao Inmetro/Bsb, pela forma tão carinhosa quanto fui recebido.

Aos amigos, pela ordem alfabética: Akie Ávila, Athanagilde de Souza, Dimas Nascimento, Gilmar Ximenes, Júlio Dutra, Paulo Lyra, Paulo Couto, Rafael Couto, Ronaldo Reis, Valnei Cunha.

Especial agradecimento a Claudia Cipriano e Renata Borges.

“Se eu falasse a língua de homens e anjos, mas não tiver amor, sou como bronze que soa ou tímpano que retine. E se possuir o dom da profecia, conhecer todos os mistérios e toda a ciência e tiver tanta fé que chegue a transportar montanhas, mas não tiver amor, nada sou.”

1 Coríntios 13

RESUMO

O gás natural tem excelentes características técnicas, econômicas e ambientais, permitindo que este combustível se apresente como alternativa para a matriz energética do país. A comercialização do gás natural exige o controle das suas características físico-químicas em função do mercado consumidor. Assim, existe a necessidade de que os ensaios produzam resultados confiáveis e rastreáveis, com o uso harmonioso da metrologia e da normalização, propiciando a redução dos custos associados à produção de bens e serviços, mediante a sistematização, racionalização e ordenação dos processos, com a conseqüente economia para clientes e fornecedores. Este trabalho apresenta a análise de desempenho de três cilindros diferentes fornecidos por diversos produtores. As medições foram realizadas no laboratório de análises gasosas do Inmetro. Para o julgamento da qualidade dos resultados de medição foi utilizado o cálculo do Erro Normalizado (E_n) em relação à incerteza. Os resultados demonstram a necessidade de certificação de misturas gasosas pelo órgão metrológico nacional.

Palavras-chave: Gás Natural, Qualidade, Cromatografia Gasosa.

ABSTRACT

The natural gas has excellent characteristics techniques, economic and ambient, allowing that this fuel if presents as alternative for the energy matrix of the country. The commercialization of the natural gas demands the control of its characteristics physicist-chemistries in function of the consuming market. Thus, the necessity of that the assays produce resulted trustworthy and tracked, with the harmonious use of the metrologia and the normalization exists, propitiating the reduction of the costs associates to the production of goods and services, by means of the systematization, rationalization and ordinance of the processes, with the consequent economy for customers and suppliers. This work presents the analysis of performance of three different cylinders supplied by diverse producers. The measurements had been carried through in the laboratory of gaseous analyses of the Inmetro. For the judgment of the quality of the measurement results the calculation of the Error Normalized (E_n) in relation to the uncertainty was used. The results demonstrate the necessity of certification of gaseous mixtures for the national metrologicy agency.

Keywords: Natural Gas, Quality, Gas Chromatografy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Modelo Clássico x Modelo Atual	16
Figura 2	Visualização do Sistema de Medição	17
Gráfico 1	Participação percentual do gás natural na matriz energética brasileira	24
Figura 3	Gasoduto Bolívia Brasil	29
Gráfico 2	Comparativo de produção de energia primária entre lenha e gás natural	30
Gráfico 3	Evolução de consumo residencial do gás natural	30
Figura 4	Esfera Federal e Esfera Estadual	42
Figura 5	Importância da Metrologia	57
Figura 6	CP 3800 Cromatógrafo Gasoso	79
Figura 7	Cromatograma detector TCD	82
Figura 8	Cromatograma detector FID	83
Figura 9	Colunas Cromatográficas	84
Figura 10	Sistema de Válvulas	84
Figura 11	Padrões de Referência usados na Curva de Calibração	86
Figura 12	Padrão de Referência	86
Gráfico 4	Curva de Calibração Metano	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Demanda prevista de gás natural	28
Tabela 2	Estrutura de utilização do gás natural	39
Tabela 3	Metodologia de cálculo do segmento residencial	46
Tabela 4	Grau de Liberdade Efetivo para nível de confiança 95,45%	64
Tabela 5	Matriz de observações para n réplicas de um experimento	74
Tabela 6	Componentes do gás natural e faixa de concentração	76
Tabela 7	Programação do Forno	81
Tabela 8	Padrões de Referência utilizados na Curva de Calibração	89
Tabela 9	Componente da Incerteza para cada MRC	89
Tabela 10	Área do Padrão de Referência para o Metano	90
Tabela 11	Curva de calibração para todos os componentes	93
Tabela 12	Dados usados na estimativa de incerteza da curva de calibração para o metano	93
Tabela 13	Incerteza da área de cada padrão referência (CH ₄)	97
Tabela 14	Incerteza da concentração cada padrão de referência (CH ₄)	97
Tabela 15	Valores obtidos para cada cilindro	98
Tabela 16	Fornecedor X	99
Tabela 17	Fornecedor Y	100
Tabela 18	Fornecedor Z	101
Tabela 19	Anova Metano Cilindro X	102
Tabela 20	Anova Metano Cilindro Y	102
Tabela 21	Anova Metano Cilindro Z	103
Tabela 22	Anova N ₂ Cilindro X	103
Tabela 23	Anova N ₂ Cilindro Y	104
Tabela 24	Erro normalizado cilindro X	105
Tabela 25	Erro normalizado cilindro Y	106
Tabela 26	Erro normalizado cilindro Z	107
Tabela 27	F calculado <i>versus</i> F crítico	117

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BEN	Balanço Energético Nacional
BIRD	Banco Internacional para Reconstrução e Desenvolvimento
CCQM	Comitê Consultivo para Quantidade da Matéria
CDL	Companhias Distribuidoras Locais
CEG	Companhia Estadual de Gás
CG-MS	Cromatógrafo Gasoso Espectrômetro de Massas
DCT/TCO	Detector de Condutividade Térmica
DOU	Diário Oficial da União
EA	<i>European Accreditation</i>
EIA	Agência Internacional de Energia
FID/DIC	Detector de Ionização de Chama
Gasbol	Gasoduto Bolívia
Gasene	Gasoduto do Nordeste
GLP	Gás Liquefeito do Petróleo
GNL	Gás Natural Liquefeito
GNV	Gás Natural Veicular
IAF	<i>International Accreditation Forum</i>
IGN	Indústria de Gás Natural
ILAC	<i>International Laboratory Accreditation Cooperation</i>
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LABAG	Laboratório de Análises Gasosas
MME	Ministério de Minas e Energia
MRC	Material de Referência Certificado
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PPMG	Padrão Primário de Mistura Gasosa
SI	Sistema Internacional
SIM	Sistema Interamericano de Metrologia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	APRESENTAÇÃO	14
1.2	O PROBLEMA	15
1.3	OBJETIVOS	18
1.4	JUSTIFICATIVAS	19
1.5	HIPÓTESE DO TRABALHO	19
1.6	METODOLOGIA DA PESQUISA	20
1.7	ESTRUTURA DO TRABALHO	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1	HISTÓRICO	22
2.2	O MERCADO INTERNACIONAL DE GÁS NATURAL	24
2.3	A PARTICIPAÇÃO DO GÁS NATURAL NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA	26
2.4	O GÁS NATURAL BOLIVIANO	30
2.5	CARACTERÍSTICAS DO GÁS NATURAL	33
2.6	CARACTERÍSTICAS AMBIENTAIS DO GÁS NATURAL	36
2.7	UTILIZAÇÕES DO GÁS NATURAL	37
2.8	REGULAMENTAÇÃO DO SETOR DE GÁS NATURAL – MARCOS REGULATÓRIOS	39
2.9	METODOLOGIA DE CÁLCULO TARIFÁRIO PARA AS COMPANHIAS DISTRIBUIDORAS	42
2.10	METAS DA QUALIDADE DOS SERVIÇOS PRESTADOS	45
2.11	CERTIFICAÇÃO	46
2.11.1	Benefícios da Certificação	47
2.11.2	Certificação de Produtos e Serviços	49
2.12	CONFIABILIDADE NAS MEDIÇÕES	50
2.13	RASTREABILIDADE NAS MEDIÇÕES	51
2.13.1	Acordos de Reconhecimento Mútuo	52
2.14	CONFIABILIDADE METROLÓGICA E QUALIDADE	55
2.15	A NECESSIDADE DE SE MEDIR BEM	58
2.16	INCERTEZA DE MEDIÇÃO	59

2.16.1	Avaliação da Incerteza da Medição	60
2.16.2	Avaliação da Incerteza padronizada Tipo A	61
2.16.3	Avaliação da Incerteza padronizada Tipo B	62
2.16.4	Determinação da Incerteza padronizada combinada	62
2.16.5	Determinação da Incerteza Expandida	63
2.16.6	Declaração de Resultados de Medição	64
2.17	ESTATÍSTICA APLICADA À METROLOGIA	65
2.17.1	Medidas de Tendência Central	65
652.17.1.1	Média	65
2.17.1.2	Mediana	66
2.17.2	Medidas de dispersão	66
2.17.2.1	Amplitude	66
2.17.2.2	Variância e Desvio Padrão	67
2.17.2.3	Coeficiente de Variação	68
2.17.3	ISO 5725 (1994)	69
2.17.3.1	Teste de Cochran	71
2.17.3.2	Cálculo da Variância de Repetitividade, da Variância entre Laboratórios e da Variância da Reprodutibilidade	72
2.17.4	Anova	73
2.18	COMPATIBILIDADE ENTRE RESULTADOS DE MEDIÇÃO	74
3	ANÁLISE EXPERIMENTAL	76
3.1	INTRODUÇÃO	76
3.2	A ESCOLHA DOS CILINDROS A SEREM ANALISADOS	77
3.3	INSTRUMENTOS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	78
3.3.1	Cromatógrafo Gasoso	79
3.3.2	Método de Análise	79
3.3.2.1	Gases Utilizados	79
3.3.2.2	Válvula de entrada	80
3.3.2.3	Injetor	80
3.3.2.4	Forno	80
3.3.2.5	Detectores	81
3.3.2.6	Colunas	83
3.3.2.7	Válvulas	84

3.4	PADRÕES DE REFERÊNCIA	85
3.5	PREPARO DE EQUIPAMENTO	87
3.6	CALIBRAÇÃO DO EQUIPAMENTO	87
3.6.1	Procedimento de Calibração do Equipamento	87
3.7	DADOS DE CALIBRAÇÃO PARA O COMPONENTE METANO	89
3.8	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA GASOSA DE CALIBRAÇÃO	97
4	CONSIDERAÇÕES	108
4.1	MATRIZ ENERGÉTICA	108
4.2	O GÁS BOLIVIANO	109
4.3	A QUESTÃO DO MARCO REGULATÓRIO	110
4.4	A IMPORTÂNCIA DA QUALIDADE PARA O SEGMENTO RESIDENCIAL DE GÁS	111
4.5	CERTIFICAÇÃO	111
4.6	CERTIFICADOS DOS FORNECEDORES	112
4.7	A ANÁLISE DOS CILINDROS COMERCIALIZADOS COMO PADRÕES	112
4.8	A ANÁLISE DOS DADOS	114
5	CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	119
5.1	CONCLUSÕES	119
5.2	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	122
	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	123

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

Constata-se em muitos países, incluindo o Brasil, um aumento expressivo no consumo de gás natural. Até 1998 o gás natural teve uma participação coadjuvante na matriz energética brasileira de apenas 2,7%. O aumento do seu consumo, através da importação de países vizinhos (Argentina e Bolívia) e da descoberta de novas reservas estão causando uma diversificação na matriz nacional. De acordo com a projeção de dados do Ministério Minas e Energia (MME), a participação na matriz energética alcançará 12% até 2010. Nos países desenvolvidos, a sua participação na matriz energética é, em média, de 20%, com tendência para o aumento, devido ao crescimento das reservas mundiais de gás natural (LOURENÇO, 2003).

Com isso, cumprindo seu papel de agente regulador, a Agência Nacional de Petróleo (ANP) definiu, através da Portaria ANP nº 104, de 8.7.2002 – Diário Oficial da União (DOU) de 9.7.2002, a especificação do gás natural, de origem nacional ou importada, a ser comercializada em todo o território nacional (AGÊNCIA..., 2002).

Dessa forma é necessária a realização de ensaios em amostras de produtos a fim de se avaliar a conformidade. Tipicamente, os ensaios são efetuados segundo procedimentos padronizados estabelecidos em normas técnicas ou regulamentos. Desta forma, busca-se a garantia da qualidade dos resultados, que é um fator essencial à confiabilidade nas medições.

Portanto, é fundamental que os laboratórios disponham de meios e critérios objetivos para demonstrar que os métodos de medição que executam conduzem a resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida. O laboratório, ao empregar métodos de medição emitidos por organismos de normalização, organizações reconhecidas na sua área de atuação ou publicados em livros e/ou periódicos de grande credibilidade na comunidade científica, necessita demonstrar que têm condições de

operar de maneira adequada estes métodos normalizados, dentro das condições específicas existentes nas suas instalações.

1.2 O PROBLEMA

Segundo Venâncio (2003), a medição do gás natural, diante do cenário de grandes mudanças que o mercado de energia está atravessando, vive um momento caracterizado pela transposição de paradigmas. O modelo clássico no qual o consumidor tinha como única alternativa à aquisição do gás natural da empresa distribuidora foi modificado radicalmente.

De acordo com a nova sistemática de comercialização de gás, as empresas proprietárias dos gasodutos, que anteriormente acumulavam as responsabilidades de venda e transporte, passaram a ser exclusivamente transportadoras. Surgiram, então, os denominados “*unbundled services*” (*pacote fechado*), através do qual um grande consumidor pode escolher um “pacote” de fornecimento de gás natural, compreendendo a escolha do fornecedor, transportador, armazenador e outros serviços.

Concomitantemente, surgiram os “*brokers*” (comercializadores) de energia, para gerir estes serviços. A figura 1, a seguir, ilustra o modelo clássico e o modelo atualmente aceito pelo mercado de energia. Esta mudança substancial trouxe uma grande demanda para o aprimoramento da medição do gás devido às seguintes razões:

- mais estações para transferência de custódia devida ao maior número de “*players*” envolvidos;
- agilização das operações relacionadas à cadeia de medição;
- o mercado competitivo passa a requerer maior exatidão das medições, uma vez que este parâmetro está ligado diretamente ao risco do negócio.

Estas mudanças vêm ocasionando grandes investimentos em melhorias relacionadas a equipamentos de medição de gás em todo o mundo. Sistemas de medição com unidades conversoras de volume vêm sendo implantados em grande escala. Medidores do tipo ultra-som estão substituindo as tradicionais placas de orifício. Outros medidores vêm sendo substituídos por equipamentos com princípios físicos de medição diferentes, a fim de se obter melhor desempenho de consumo e melhor exatidão nas medições.

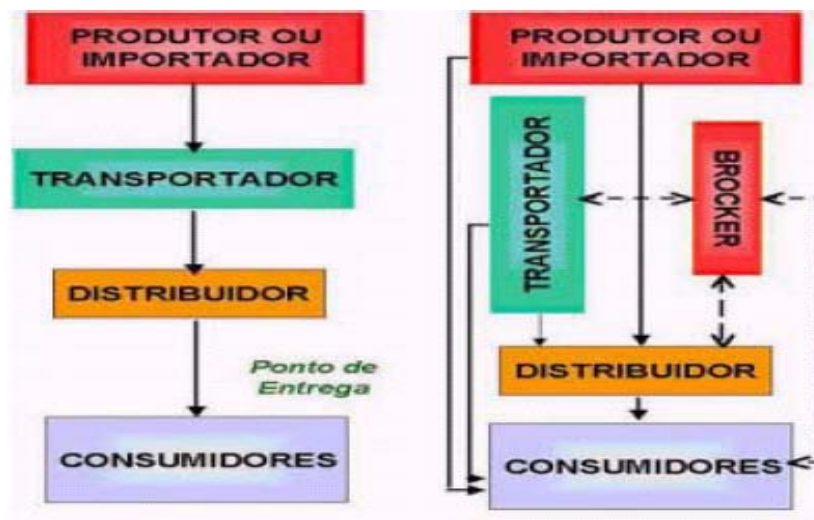


Figura 1 - Modelo Clássico (à esquerda) x Modelo Atual (à direita)
 Fonte: Venâncio (2003)

Na figura 2, a seguir, visualiza-se uma concepção de sistema de medição de gás. O cálculo do preço do gás natural é baseado na energia consumida. Isso é produto do poder calorífico e do volume. Para a determinação da energia contida no gás natural, o poder calorífico tem que ser conhecido. O principal método para essa medição é caracterização através da cromatografia gasosa.

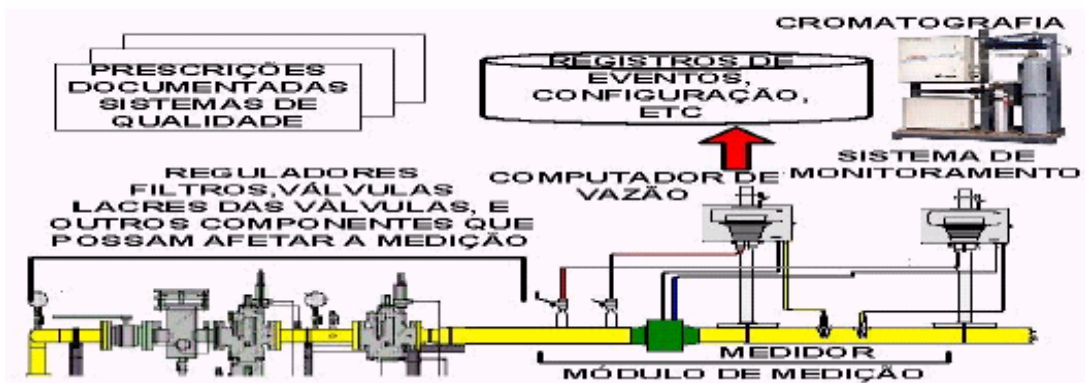


Figura 2 - Visualização do sistema de medição
 Fonte: Venâncio (2003)

O objetivo de uma medição é determinar o valor do mensurando, isto é, o valor da grandeza específica a ser medida. Uma medição começa, portanto, com especificação apropriada do mensurando, do método de medição e do procedimento de medição (DUBE, 2001).

A determinação das características do gás natural é feita mediante o emprego de normas da *American Society for Testing and Material* (ASTM), da *International Organization for Standardization* (ISO) e da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Entretanto, atualmente, as misturas gasosas padrões produzidas no País não passam por um sistema de certificação pelo Órgão Metrológico Nacional. O Inmetro avaliando as necessidades nacionais, constatou uma série de carências relacionadas a laboratórios de análises de misturas gasosas. Na constatação de que a produção de Padrões Primários de Mistura Gasoso (PPMG) envolve elevado custo e alta tecnologia, é factível realizar no Brasil nesse momento, para atender ao mercado interno, a certificação utilizando PPMG.

Estes são empregados pelo Inmetro para dar rastreabilidade aos gases produzidos/comercializados no País a fim de as empresas realizarem suas próprias calibrações de equipamento, provendo assim a rastreabilidade ao Sistema Internacional (SI).

A diretriz citada acima é usualmente aplicada pelos países não detentores de padrões primários, podendo desta forma dar suporte à indústria, centros de pesquisas e à sociedade em geral.

A certificação pelo Órgão Metrológico Nacional garantindo rastreabilidade, qualidade e confiabilidade a um produto comercializado no mercado nacional e/ou internacional, será a principal vantagem para as indústrias de gases. Citando um ramo específico da indústria de gases, o mercado de gás natural será um segmento beneficiado com a certificação e conseqüente confiabilidade metrológica. (INSTITUTO..., 2006)

1.3 OBJETIVOS

Esta dissertação tem como objetivos:

- Determinar a composição de uma mistura gasosa de calibração por comparação com outras misturas gasosas de referência que sejam apropriadas;
- Calcular a incerteza da composição de misturas gasosas de calibração em relação à incerteza, já conhecida, da composição de misturas gasosas de referência com as quais as primeiras são comparadas;
- Validar a composição atribuída a uma mistura gasosa de calibração por comparação com determinadas misturas gasosas de referência;
- Avaliar criticamente os valores declarados pelos fornecedores de misturas gasosas de calibração com aqueles obtidos por esta dissertação;
- Apresentar uma visão crítica sobre o aumento da participação do gás natural na matriz energética nacional;
- Discutir os benefícios da certificação de produtos como forma de garantia de qualidade e confiabilidade metrológica.

1.4 JUSTIFICATIVAS

As justificativas desse trabalho estão em consonância com os seguintes pontos:

1. A importância de discutir e avaliar ferramentas que contribuem à melhoria dos resultados de medição do gás natural;
2. A importância que o gás natural ocupará na matriz energética nacional;
3. Os problemas que podem ser causados por medições errôneas no cálculo do poder calorífico, afetando diretamente o preço final ao cliente.

1.5 HIPÓTESE DO TRABALHO

A fim de mostrar a importância deste trabalho, pode-se citar o exemplo da Alemanha que, nos últimos 30 anos, aumentou em muito a importação de gás natural. Sabendo que o cálculo do preço do gás natural é baseado na energia consumida e que esta é produto do volume pelo poder calorífico, é imperioso conhecer o poder calorífico. O principal método para isso é a técnica de cromatografia gasosa. Portanto, os efeitos de uma medição cromatográfica errada no preço do gás natural devem ser considerados. Por exemplo, assumindo que um componente a 10% do gás natural pode ter sua composição determinada com um erro de 1%, o cálculo de energia é afetado em 0,1%. Tomando como base valores monetários alemães em 2006, o gás natural gerando uma movimentação de 20 bilhões de euros ao ano o erro de 0,1% leva a uma diferença de 20 milhões euros por ano.

Desta forma é levantada a hipótese de que, a partir de medições cromatográficas, é possível aplicar uma metodologia para análise criteriosa e formal do processo de certificação do gás natural de diferentes fornecedores de mistura gasosa de

calibração, visando um melhor desempenho, além da confiabilidade nas medições realizadas.

1.6 METODOLOGIA DA PESQUISA

A metodologia de pesquisa adotada para o desenvolvimento deste trabalho foi do tipo exploratória, uma vez que a aquisição de maior conhecimento sobre a determinação da composição química dos padrões de gás natural foi o objetivo primordial desta pesquisa.

Os métodos empregados para a elaboração desta pesquisa compreenderam a pesquisa bibliográfica, a pesquisa documental e o estudo de caso.

A pesquisa bibliográfica foi desenvolvida a partir de várias fontes, tais como: normas nacionais e internacionais, guias técnicos, artigos científicos, revistas, anais de eventos, livros, etc. Cabe ressaltar que se buscou utilizar fontes elaboradas por autores ou entidades que possuem credibilidade no assunto, como é o caso, por exemplo, da ASTM D 1945. Diversos endereços eletrônicos também foram consultados ao longo da pesquisa.

A pesquisa documental foi desenvolvida através de documentos existentes no Laboratório de Análise de Gases, do Inmetro, tais como: relatórios, procedimentos técnicos, resultados de testes, etc.

A fim de aplicar, avaliar e aprofundar muitos dos conhecimentos adquiridos quando da pesquisa exploratória, um estudo de caso foi realizado. O estudo de caso consistiu na determinação da composição química de misturas gasosas comercializadas como padrões e no tratamento matemático dos dados coletados, conforme os documentos técnicos utilizados nesta pesquisa. Foram utilizados para o estudo de caso, três cilindros de fornecedores diferentes.

1.7 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está estruturado em cinco capítulos, sendo este o capítulo 1, que foi dividido em cinco partes: apresentação, descrição do problema, objetivos, justificativas, hipótese do trabalho, metodologia da pesquisa e estrutura do trabalho.

No capítulo 2, o referencial teórico da pesquisa será apresentado. O capítulo está dividido em quatro partes, onde na primeira parte são abordados os diversos aspectos do gás natural. Na segunda parte são apresentadas as vantagens da certificação, na terceira parte é enfatizada a confiabilidade metrológica. A quarta parte do capítulo aborda o tema estatística aplicada a Metrologia.

No capítulo 3 a análise experimental da pesquisa será apresentada. O capítulo está dividido em três partes, onde a primeira parte consiste no relato das condições necessárias à análise das misturas gasosas, os instrumentos e equipamentos utilizados nesta pesquisa. Na segunda parte, o cálculo da incerteza dos padrões de referência e dos cilindros analisados. A terceira parte traz o tratamento estatístico dos dados obtidos pelas medições.

No capítulo 4 as considerações serão apresentadas através de uma análise crítica das medições e dos resultados obtidos.

No capítulo 5 as conclusões são apresentadas, além de propostas para trabalhos futuros.

A dissertação é concluída com as referências bibliográficas consultadas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão apresentados os seguintes assuntos: histórico, características e utilizações do gás natural, documentos técnicos referentes ao marco regulatório do setor de gás natural, à análise de dados buscando a confiabilidade metrológica além da apresentação dos aspectos positivos à certificação de padrões misturas gasosas do gás natural.

2.1 HISTÓRICO

A história confere a William Murdoch, em Londres, em 1792, a primazia da utilização do gás de carvão (mistura gasosa constituída principalmente de metano e monóxido de carbono obtida na destilação de carvão mineral) na iluminação pública. Esta tecnologia atravessou o oceano e quatorze anos depois, a cidade de Baltimore, Maryland, nos Estados Unidos, era a primeira cidade iluminada através de uma companhia distribuidora de gás proveniente da destilação de carvão mineral (BUNCH, 2004; SMILES, 1995).

Em 1821, William Hart teve sucesso na exploração de um poço de gás natural na região de Fredonia, New York e em 1858 a Gas Light Company foi a primeira empresa de gás natural implantada nos Estados Unidos (ISA-COLORADO, 2005).

A produção de gás manufacturado do carvão para uso na iluminação pública e residencial teve uma retração na expansão pela entrada da tecnologia do querosene de iluminação produzido pela destilação do petróleo a partir de 1865. Em 1870, a produção de querosene já decretava a falência do gás proveniente do carvão.

Em 1882, acontece um novo golpe no paradigma na situação do gás de iluminação nos Estados Unidos, a inauguração do primeiro gerador central de eletricidade fabricado Thomas Edison, em Nova York, onde passava a ser possível iluminar as cidades e as casas com lâmpadas incandescentes. Desta forma, naquela época o

que restava ao gás era a utilização em aparelhos domésticos de aquecimento/refrigeração e fogões.

Segundo Fernandes (2000), o marco do início da indústria americana de gás natural é a criação, em 1889, da Standard Gas Trust, que já detinha o monopólio do refino nos Estados Unidos e passou a um ano depois a ter no seu patrimônio uma rede de 300 km de extensão que distribuía 7 milhões de m³/dia de gás natural.

Por outro lado, dois outros fatores tecnológicos colocavam a distribuição de gás natural em situação de risco. A primeira são os acidentes com os vazamentos tendo em vista a qualidade das tubulações e conexões, e a outra é a estimativa real das reservas de gás numa jazida que justificasse o investimento na distribuição de gás natural.

Ainda, segundo Fernandes (2000), considerando que, na maioria das vezes, a história da utilização do gás natural está associada ao petróleo em função de as suas propriedades físico-químicas, esta fonte de matéria-prima e combustível sempre enfrentou e continua enfrentando as dificuldades de seu armazenamento. Desta forma, a história da utilização do gás natural é, na verdade, a história da superação das dificuldades técnicas e econômicas de realizar a sua extração, o seu transporte e levá-lo aos centros de consumo.

Segundo Laureano (2002), a cultura de utilização de gás no Brasil remonta a meados do século XIX com o início do uso de gás manufacturado para iluminação pública. Com a introdução da energia elétrica, o mercado de gás manufacturado se manteve apenas em algumas cidades onde houve um redirecionamento de sua utilização para o mercado doméstico.

Já a história do consumo de gás natural no Brasil começou modestamente, por volta de 1940, com as descobertas de óleo e gás na Bahia, atendendo às indústrias localizadas no Recôncavo Baiano. Depois de alguns anos, as bacias do Recôncavo, Sergipe e Alagoas eram destinadas, quase em sua totalidade, à fabricação de insumos industriais e combustíveis para a refinaria Landolfo Alves e o Pólo Petroquímico de Camaçari.

No período 1954-2004, a produção de gás natural cresceu 11,8% ao ano, em média, tendo ocorrido um grande salto na década de 1980, principalmente em decorrência do início de operação das jazidas da Bacia de Campos. Em 2004, 54,2% da produção se concentrou nos campos marítimos, situação bastante distinta do cenário que ocorreu até 1972, quando a produção concentrava-se nos campos terrestres, especialmente no Estado da Bahia.

O aumento das reservas e da produção de petróleo, associado ao desenvolvimento tecnológico e às maiores exigências da legislação ambiental, conduziu a um aumento gradual da participação do gás natural na matriz energética brasileira. Crescimento desta participação foi acelerado após 1999, com o início das importações através do gasoduto Bolívia-Brasil, como pode ser verificado no gráfico a seguir.

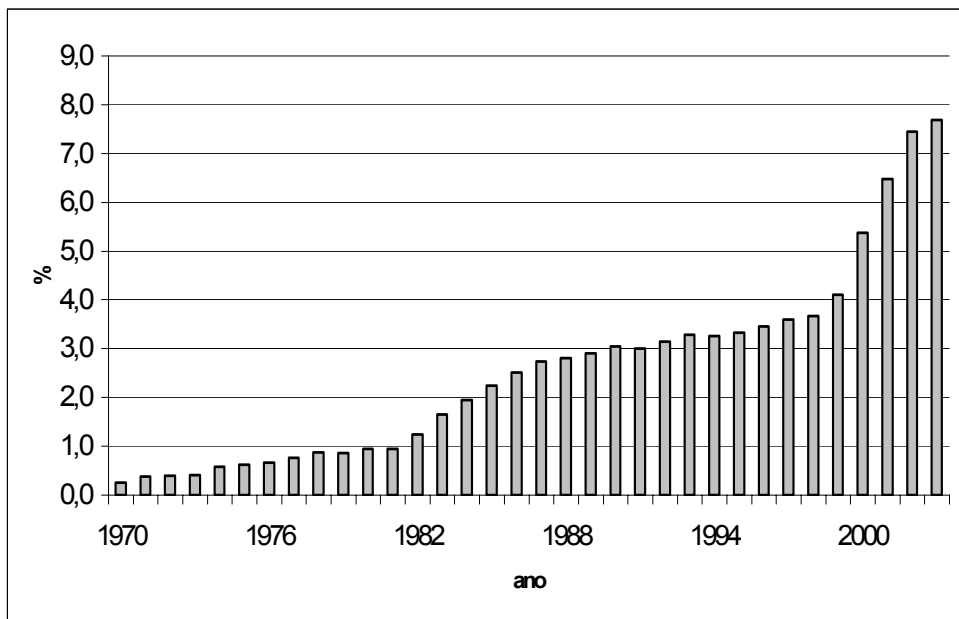


Gráfico 1 - Participação percentual do gás natural na matriz energética brasileira
Fonte: Ben (2003)

2.2 O MERCADO INTERNACIONAL DE GÁS NATURAL

O relatório de junho de 2002, da Agência Internacional de Energia (EIA), ressalta que a demanda global por energia está crescendo num ritmo mais acelerado nesses últimos 24 anos, levando uma projeção de consumo mundial de 81,1 milhões de

barris de petróleo por dia, em 2002, significando um aumento de 2,9%, a maior alta desde 1980 (OLIVEIRA, 2006).

Ainda dentro deste cenário, os países membros da OPEP deverão atender a maior parte deste aumento, pois são responsáveis por mais de 41% da produção mundial de óleo e detêm mais de 74% das reservas provadas mundiais. Conseqüentemente, há a necessidade premente de novas fontes de petróleo e gás natural que se tornam fundamentais e indicam como promissores a costa do Brasil, a costa oeste da África, costa da Nova Escócia, Canadá e o Golfo do México (KIDSTON et al, 2003).

Segundo Krause e Pinto Júnior (1998), a indústria do gás natural tem se modificado de forma acentuada nos últimos 10 a 15 anos. No passado, era um oligopólio de poucos agentes produtores, baseado em contratos de fornecimento de longo prazo e preços regulados, atualmente, as indústrias diante desta fonte de energia e matéria-prima começaram a renegociar essa matriz em várias partes do mundo.

A introdução de forças de mercado (concorrência) como uma importante ferramenta de regulação, a separação contábil e até mesmo societária de serviços de transporte das atividades de produção e comercialização do gás (quebra da integração vertical) são exemplos de tendências relevantes no setor em muitos países.

A mudança da situação foi favorecida por evoluções, tanto pelo lado do fornecimento, quanto pelo do consumo. A produção de gás foi diversificada com novos campos e novos países produtores, significando novos agentes e novas estratégias de mercado. No lado da demanda, pode-se facilmente perceber uma importante evolução vinda do setor elétrico. A legislação foi modificada, removendo barreiras a certos usos.

O gás natural, antes destinado a “usos nobres” (indústrias químicas, petroquímicas, fertilizantes etc.), tornou-se a opção preferida para os recentes projetos do setor elétrico. O uso do gás natural viabiliza investimentos de menor prazo de maturação, menores riscos financeiros e ambientais, menos sensíveis à questão das economias de escala, logo induzindo a participação de uma gama maior de agentes econômicos. O desenvolvimento tecnológico acelerado associado às turbinas de combustão alimenta e é alimentado pela evolução no setor elétrico e de gás natural. O gás natural tornou-se, assim, um dos principais impulsos para o movimento de

reestruturação do setor elétrico em vários países, movimento este que por sua vez realimentou as mudanças estruturais no setor de gás.

2.3 A PARTICIPAÇÃO DO GÁS NATURAL NA MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA

Para Bacocoli (2006), até um passado relativamente recente, a Petrobras não vinha realizando grandes esforços dirigidos especificamente para a prospecção do gás natural no subsolo brasileiro. Os investimentos para a localização de reservas nacionais de gás natural não eram muitas bem vindas dentro da estatal, à época monopolista. Ficaram famosas antigas frases antológicas como: “Infelizmente o poço deu somente gás.” ou “Quem gosta de gás é queimador (flare).”

É claro, que havia algumas sérias razões para esta situação, entre as quais destaca-se:

- O mercado brasileiro de gás natural era, na década de 70, muito reduzido e apenas incipiente. Somente com o crescimento e com a sofisticação tecnológica do parque industrial brasileiro e com o advento do GNV esta demanda aumentou consideravelmente.
- Dadas as enormes distâncias entre as bacias então produtoras e os principais centros consumidores, existiam problemas quase intratáveis de transporte do gás. As bacias produtoras, em sua maioria localizadas nas regiões norte e nordeste ficavam muito longe dos principais centros consumidores localizados nas regiões sul e sudeste. Este problema persiste até hoje. Merecem destaque as descobertas de grandes reservas de gás natural na área do Rio Juruá, no estado do Amazonas, efetuadas em 1978 através de elevados investimentos da Petrobras e ainda não aproveitadas comercialmente.
- A Petrobras tinha interesse de abastecer a indústria com o óleo combustível (geralmente de alto teor de enxofre) então produzido em grandes quantidades pelas nossas refinarias, como inevitável subproduto

do refino do petróleo importado. Este óleo combustível, de difícil exportação, era vendido a baixo preço principalmente para a indústria paulista, embora causando problemas ao meio-ambiente. Com isso não havia interesse em explorar e produzir novas fontes de energia (gás natural) em concorrência ao óleo combustível.

Segundo Fernandes et al (2005), estudos do Ministério de Minas e Energia (MME) visando identificar prováveis cenários relacionados ao crescimento da indústria brasileira para o período de 1998-2010, mostraram, claramente, a importância reservada ao gás natural como alternativa energética capaz de viabilizar a sustentabilidade do desenvolvimento ao país.

O assunto, tanto geopolítica quanto estrategicamente, merece atenção do governo não só pela disponibilidade do combustível nos campos de produção e também por incentivar o aumento do consumo, mas também pela sua utilização como combustível ao consumidor final, isso faz do gás natural a melhor opção como solução de combustível alternativo para suprir a demanda energética da indústria brasileira em crescimento.

Para realizar o que foi identificado por esse estudo, o Conselho Nacional de Política Energética traçou uma estratégia para reconfigurar a matriz energética do país, objetivando tornar o gás natural responsável por 12% da matriz energética até 2010 (MINISTÉRIO...,1992). A meta foi estabelecida pela Comissão de Gás Natural do MME em 1992. As ações à realização dessa meta estão em desenvolvimento.

O governo é o principal propulsor à viabilização da meta, implementando inúmeros projetos para a utilização do gás natural, o mais importante deles são as várias plantas de termelétricas distribuídas pelo país. Nos próximos anos é esperado um importante incremento no uso da termelétricidade, com diretos efeitos na demanda de combustíveis. Em termos de energia produzida, espera-se que estas centrais respondam por cerca de 20% da oferta de energia elétrica, gerada em grande parte a partir de gás natural.

Além disso, pode-se enumerar também a introdução do gás natural na indústria automotiva. Em 2000, 88,5% do consumo de energia no setor transporte era provido pelos derivados de petróleo, e o restante dividido entre o gás natural (0,6%),

eletricidade (0,7%) e álcool etílico (10,2%). Vale ressaltar que este montante de álcool etílico inclui álcool hidratado combustível e álcool anidro, adicionado à gasolina “A” para a elaboração da gasolina automotiva “C”, neste estudo admitido com 22% de álcool anidro. De acordo com as projeções, no ano de 2020, este setor apresentará um crescimento absoluto de 135% em relação ao ano 2000 (4,4% ao ano) e a participação dos derivados aumentará para 92% do total demandado. Estima-se que o gás natural também terá um incremento, representando 1,7%, a eletricidade manter-se-á praticamente constante (0,6%) e o álcool terá uma redução, passando a representar 5,7%. Por ser o Brasil um país tropical, a utilização do gás natural no setor comercial de geração de energia para aclimação de ambientes (refrigeração) também deve ser considerado conforme é destacado, na tabela 1 (NOGUEIRA, 2003).

A principal razão para expansão do gás natural na matriz energética nacional são as excepcionais reservas identificadas pelos vizinhos do Brasil como a Bolívia e Argentina, a utilização dessas reservas é possível através dos 3150 km de gasoduto Bolívia-Brasil (figura 3) em operação desde 2000 (PASSOS, 2006).

A tabela 1 mostra a demanda prevista de gás natural para alguns setores nos próximos vinte anos. Observa-se no setor de termelétricas um acentuado incremento. Isso se deve a política de Governo visando aumentar a participação do gás natural na matriz energética nacional após sérios problemas enfrentados pelo Brasil em 2001 relacionados à escassez de energia proveniente de hidroelétricas.

Tabela 1- Demanda prevista de gás natural (m³)

Ano/setor	2000	2005	2010	2020
Ger.termelétrica	17.246	116.152	129.205	265.414
Uso final	51.026	98.906	131.884	227.587
Industrial	28.771	62.535	81.900	142.601
Comercial	502	692	917	2.927
Residencial	1.070	1.667	2.825	4.572
Transporte	2.031	7.746	9.449	13.665
Outros	18.651	26.266	36.793	63.824
Demanda Total	71.212	216.595	266.157	497.923

Fonte:Nogueira (2003)

As reservas próprias brasileiras de gás natural somam mais de 7 bilhões de metros cúbicos (PETROBRAS, 2006) grande parte está de forma associada e localizada em águas profundas. A fim de se aproveitar às reservas argentinas, a construção de vários gasodutos está sendo planejada para que se implemente aquele que é o mais ambicioso programa de integração energética já conhecido, o chamado Integração Energética do Mercosul. Por outro lado, estão sendo construídas várias termelétricas a gás como alternativa ao alto custo de construção de hidrelétricas.

A figura 3 mostra o mapa por onde passa o gasoduto Bolívia-Brasil. Com mais de 3000 km ele inicia em Santa Cruz de la Sierra (Bolívia) e chega a capital do Estado de São Paulo, onde se encontra com outra linha de gás que vai até Porto Alegre (RS).

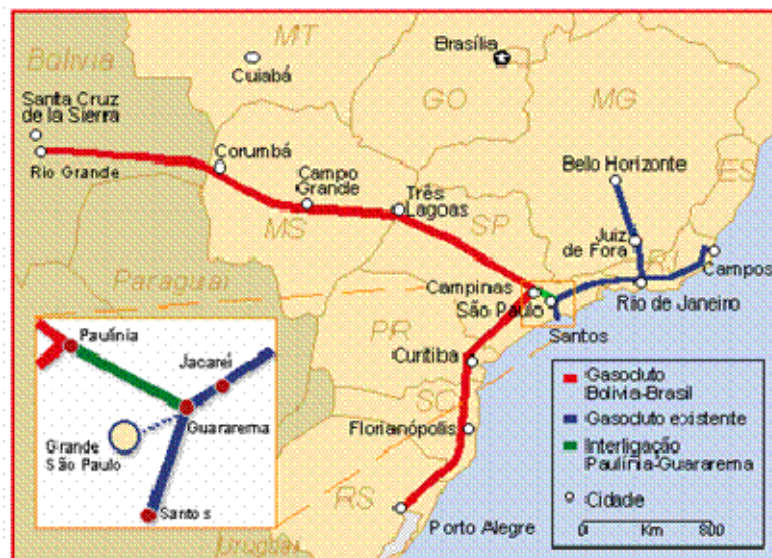


Figura 3 – Gasoduto Bolívia- Brasil
Fonte: Oliviere (2004)

A crescente pressão internacional para solução de questões ambientais, também torna a introdução do gás natural no setor industrial uma alternativa ao consumo de lenha como combustível, ainda muito usado no Norte-Nordeste do Brasil (SANTOS, 2002).

Os gráficos 2 e 3 apresentados, a seguir, mostram, respectivamente, um comparativo de produção de energia primária entre lenha e gás natural e a evolução de consumo residencial do gás natural. Observa-se no gráfico 2, queda no consumo

de lenha e o aumento do consumo de gás natural. No gráfico 3, percebe-se o incremento no consumo de gás natural nos segmento residencial.

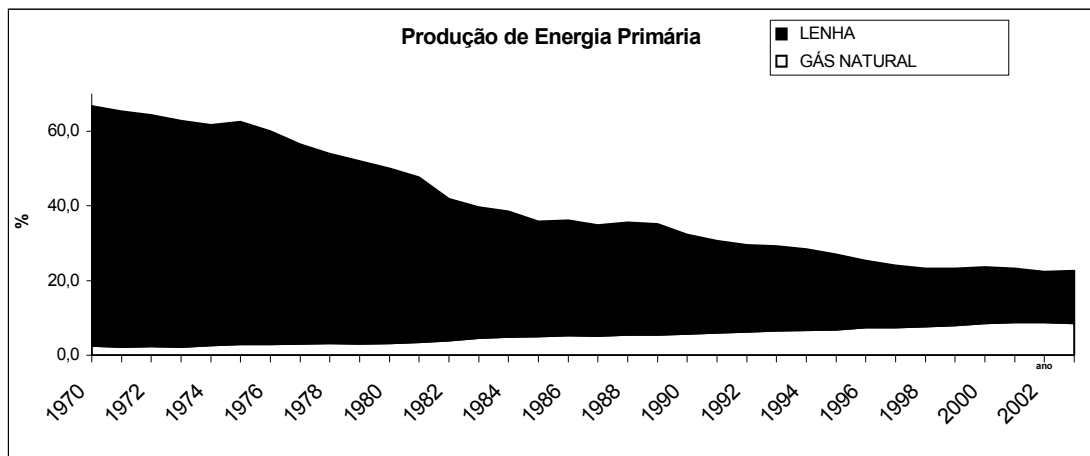


Gráfico 2 - Comparativo de produção de energia primária entre lenha e gás natural
Fonte: Agência ... (2003)

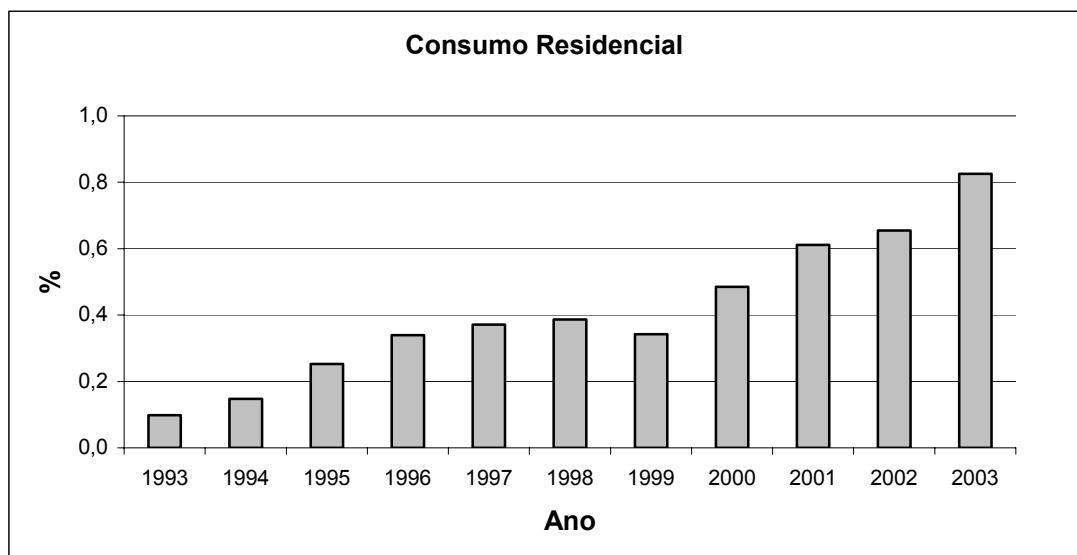


Gráfico 3 - Evolução de consumo residencial do gás natural
Fonte: Agência... (2003)

2.4 O GÁS NATURAL BOLIVIANO

Segundo Bacocoli (2006), a questão de importação do gás boliviano antecede a própria criação da Petrobras. Com significativas reservas de gás natural e sem chance de utilizá-lo em sua própria indústria, a Bolívia teria fatalmente que vender o seu gás para um mercado próximo: no Brasil e/ou na Argentina.

Na Petrobras, a questão de importação do gás boliviano começou a ser analisada no início da década de 70, quando o milagre brasileiro impunha a modernização do nosso parque industrial e quando as primeiras crises do petróleo ameaçaram o abastecimento energético nacional. Muito embora as reservas de gás da Bolívia tivessem a certificação de algumas empresas internacionais de consultoria e auditoria, a própria Petrobras teve que se envolver na análise e na interpretação dos dados para comprovar tais reservas.

No Brasil da década de 70, o governo via a importação de gás da Bolívia como um projeto com elevado conteúdo estratégico. Se por um lado, o Brasil precisaria desse gás para seu abastecimento energético, já que não haveria nem petróleo nem gás suficiente no subsolo pátrio, por outro lado, a importação do gás concederia ao Brasil caminhos para negociar, se não intervir, em caso de instabilidade, ao menos em nome da preservação dos interesses nacionais. Sabidamente, o Brasil possui mais de 3.500 km de fronteira com a Bolívia, em boa parte situada em áreas remotas, de selva e de difícil acesso. Por isso, seria mais importante ter um motivo para negociar do que guardar tal fronteira.

Então, no Governo Fernando Henrique Cardoso, depois de uma fase de projetos e cálculos de viabilidade, a construção do gasoduto com a Bolívia, entre Santa Cruz de la Sierra e São Paulo, num percurso total de mais de 3.000 km (2.500 km no Brasil) e ao custo estimado em 1,5 bilhão de dólares, foi finalmente aprovada. Já que nem o Brasil nem a Bolívia dispunham do capital necessário, seria necessária a intervenção de uma entidade internacional de financiamento.

O Banco Internacional para a Reconstrução e Desenvolvimento (BIRD), como financiador, passou a exigir a intervenção de empresas multinacionais na obra, um contrato entre o Brasil e a Bolívia do tipo *take or pay* (leve ou pague) e uma remuneração em dólares para que houvesse a garantia do ressarcimento da entidade financiadora. Estas condições acabariam prejudicando sobretudo a importação do gás boliviano. O contrato em dólares, depois da flutuação do real, acabou levando o preço do gás importado a valores muito elevados para o mercado brasileiro, valores que até mesmo inviabilizaram uma maior utilização deste insumo nas termelétricas brasileiras.

Mesmo assim, com o contínuo crescimento do parque industrial brasileiro, com a crescente utilização do gás natural veicular (GNV) e com as bem sucedidas campanhas da Petrobras na ampliação do uso do gás natural no Brasil, o consumo deste insumo energético continuou crescendo.

Para Almeida (2006), os recentes episódios relativos à nacionalização das reservas de gás e a re-estatização de empresas do setor energético na Bolívia representam um revés para a indústria de gás natural (IGN) brasileira. O cenário da IGN nacional vem minando a confiança dos consumidores e das empresas do setor. Esses episódios contribuíram para criar incertezas quanto à segurança de abastecimento e, mais recentemente, quanto à sustentabilidade da competitividade do gás frente aos combustíveis concorrentes.

Na base do problema de segurança de abastecimento está a dependência de suprimento da Bolívia. Após a construção do Gasbol (Gasoduto Bolívia-Brasil) e a compra de gás boliviano, o Brasil orientou sua política energética para um rápido desenvolvimento da demanda de gás natural. Isto porque sem este crescimento da demanda, a Petrobras incorreria em perdas elevadas associadas às cláusulas de *take-or-pay* do contrato de importação de gás boliviano. Durante o governo Fernando Henrique Cardoso, a expansão da demanda de gás natural se deu principalmente no setor de geração termelétrica. A queda da demanda de eletricidade em função do racionamento fez com que o Governo Lula buscasse alternativas para expansão da demanda de gás natural. Em 2003 e 2004, a Petrobras segurou as tarifas buscando incentivar a demanda de gás nos demais setores de consumo, em particular na indústria e no transporte (GNV).

Já em 2004, surge o primeiro sinal de alerta com relação à segurança de abastecimento. Diante da necessidade de implantar as termelétricas na região Nordeste do país, ficou claro que não havia gás para atender a toda a demanda. Nesse momento, o problema de segurança de abastecimento no Brasil entrou para a agenda de discussões. Num primeiro momento, a percepção foi de que o problema estava restrito ao Nordeste. A construção do Gasene (Gasoduto do Nordeste) seria uma solução para este problema de abastecimento. Entretanto, rapidamente ficou claro que o problema não era restrito ao Nordeste. Em 2005, o governo anunciou uma mudança na sua política para o gás natural, através da redução dos incentivos

tarifários para diminuir o ritmo de expansão da demanda. A intenção era ganhar tempo para buscar novas fontes de abastecimento.

Ainda conforme Almeida (2006), se o problema de insuficiência de oferta já estava colocado em 2004, porque o governo não buscou alternativas de oferta? A razão principal foi que o planejamento da oferta do gás natural no Brasil ficou refém das incertezas na Bolívia.

As reservas bolivianas de gás natural cresceram substancialmente durante os anos 90, notadamente após a abertura do setor boliviano do petróleo, como consequência do trabalho de muitas empresas internacionais como a brasileira Petrobras, a francesa Total e a espanhola Repsol. Essas reservas, as segundas maiores da América do Sul, depois da Venezuela, são da ordem de 800 bilhões de metros cúbicos, suficientes para abastecer o mercado argentino, o brasileiro e, ainda, para atender a um recente projeto de exportação para os EUA, via liquefação. (BACOCOLI, 2006)

2.5 CARACTERÍSTICAS DO GÁS NATURAL

Segundo Pitanga (1992), na natureza o gás natural aparece associado ao petróleo, onde forma uma câmara de pressão acima da superfície de líquido, ajudando a elevação do petróleo até a superfície. Nestas condições, o gás sai juntamente com o óleo. Então, o gás passa por um separador e, ou é conduzido para o consumo, ou é reinjetado para auxiliar a extração do petróleo. Pode também ocorrer em jazidas sem a presença do petróleo, sendo denominado de "não associado".

Os hidrocarbonetos presentes na jazida determinam se haverá ou não petróleo junto ao gás natural. A forma física do hidrocarboneto depende do número de átomos de carbono presentes na estrutura molecular. Até quatro átomos em cada molécula, este se apresenta na forma gasosa sob temperatura e pressão ambiente, constituindo o gás natural, que é uma mistura de metano, etano, propano e butano. Entre cinco e vinte átomos de carbono por molécula, o hidrocarboneto se apresenta

na forma líquida sob temperatura e pressão ambiente, constituindo o petróleo bruto. Acima deste valor, o estado é sólido sob temperatura e pressão ambiente, formando os diversos tipos de carvão.

Quando há predominância dos gases propano e butano na mistura estes são acondicionados em botijões. Esta mistura é conhecida como gás liquefeito de petróleo (GLP). Reduzindo a temperatura do gás natural até seu ponto de condensação (-162°C), seu volume se reduz em 600 vezes, permitindo o seu armazenamento em grandes reservatórios isolados termicamente para estocagem e transporte. Nesta situação ele é conhecido como gás natural liquefeito (GNL), o que permite o transporte em grandes navios metaneiros, fabricados para este fim, possuindo reservatórios esféricos revestidos com isolamento térmico.

Segundo Brandão e Fuardado (1998), a cadeia de valor deste setor é comumente composta por cinco fases distintas:

1. Exploração/Produção
2. Processamento
3. Transporte
4. Distribuição
5. Consumo final

A primeira fase da indústria de gás natural consiste na exploração e produção dos hidrocarbonetos. Este combustível pode ocorrer tanto em bacias sedimentares localizadas em terra (*onshore*) ou no mar (*offshore*). Apesar de a exploração e a produção serem etapas fortemente complementares, estas devem ser entendidas separadamente, pois possuem características operacionais e econômicas distintas.

A exploração consiste no levantamento geológico (sísmico, químico e gravimétrico, dentre outros métodos), na perfuração de poços e na instalação de equipamentos para verificação da existência de gás natural. Após a avaliação do reservatório e considerando-o economicamente viável, é iniciada a etapa da produção, na qual o gás natural pode estar associado ou não ao petróleo. Sob as condições de pressão e temperatura atmosféricas, enquanto o petróleo se apresenta sob estado líquido, o gás natural permanece em estado gasoso.

Na etapa do processamento o gás natural é adequado às especificações da demanda, uma vez que os teores dos componentes da mistura podem variar

dependendo da localização do reservatório de origem. Para que seja utilizado, o gás natural precisa ser tratado nas unidades de processamento. Esta ação inicia-se com a retirada de água e dos hidrocarbonetos mais pesados. Em outra etapa, o combustível passa por um outro tratamento que tem como objetivo retirar os elementos indesejáveis ao consumo final (COSTA, 2003).

A ANP definiu, através da Portaria ANP nº 104, de 8.7.2002 - DOU 9.7.2002, a especificação do gás natural, de origem nacional ou importada, a ser comercializada em todo o território nacional, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 3/2002, abaixo são listados alguns dos componentes que devem ter seus teores controlados, caso contrário podem gerar danos a utilização:

- os hidrocarbonetos mais pesados apresentam poder calorífico, na base volumétrica, superior ao metano. Embora adequados aos motores de combustão, são indesejáveis em teores elevados no uso veicular por apresentarem poder antidetonante muito inferior ao metano, assim reduzindo o número de metano (indica a capacidade antidetonante do gás natural resultante de suas características na aplicação veicular, sendo seus limites passíveis de comparação com a octanagem da gasolina). No que se refere ao emprego do gás natural processado em turbinas a gás e indústrias, esses componentes acarretam problemas de qualidade de combustão.
- Enxofre: alguns compostos de enxofre na presença de água ocasionam a corrosão de aços e ligas de alumínio. O gás sulfídrico (H_2S) é o componente mais crítico no que se refere à corrosão e será tratado separadamente.
- Gás Sulfídrico: sua presença depende da origem bem como do próprio processo empregado no tratamento do gás e pode acarretar problemas nas tubulações e nas aplicações finais do gás natural. O gás sulfídrico na presença de oxigênio pode causar corrosão sob tensão, especialmente em cobre, podendo ser nocivo aos sistemas de transporte e utilização do gás natural.

Os principais compostos inertes presentes no gás natural são o dióxido de carbono e o nitrogênio. Sua presença em misturas gasosas reduz o poder calorífico, além de aumentar a resistência à detonação no caso do uso veicular e, portanto, o número de metano. A presença do dióxido de carbono se deve à técnica de extração do gás natural ou à ocorrência natural na origem do produto. O dióxido de carbono tem ação corrosiva quando na presença de água.

2.6 CARACTERÍSTICAS AMBIENTAIS DO GÁS NATURAL

Segundo Monteiro (1998), o gás natural é um combustível considerado limpo quando comparado a outros combustíveis fósseis, por apresentar baixos índices de emissão de poluentes na atmosfera. O gás metano, por conter 75% de carbono em sua composição em massa, produz 2,77 kg de gás carbônico e gera 56 MJ para cada quilograma queimado. Um quilograma de um hidrocarboneto líquido com 10 átomos de carbono em sua fórmula produz 3,164 kg de gás carbônico e gera 45,8 MJ de energia. Para cada 4,186 MJ geradas na combustão, o metano produz 0,2057 kg de gás carbônico e o outro (hidrocarboneto líquido com 10 átomos de carbono) produz 0,2896 kg, isto é, 41% a mais. O gás natural sendo constituído por elevados índices de metano, passa a ser o mais limpo combustível em termos de emissão de monóxido de carbono.

Para Ieno (1999), no caso da geração termelétrica a gás natural, os principais poluentes gerados são: monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos (HC) e dióxido de carbono (CO₂). A presença destes gases na atmosfera contribui para a formação de oxidantes fotoquímicos e chuva ácida, bem como para a intensificação das mudanças climáticas globais, dado que o CO₂ e os HC estão entre os principais gases que causam o efeito estufa.

A densidade do gás natural é menor que a do ar atmosférico e por isso ele se dispersa rapidamente por ocasião de vazamento, eliminando o risco de incêndio. Tem elevado índice de inflamabilidade, dificultando a sua ignição espontânea e necessitando de maior relação combustível/ar, o que o faz ainda mais seguro.

Antes de seguir para o consumidor, o gás natural passa por um processo de tratamento que consiste na remoção do enxofre, que se concentra na forma de ácido sulfídrico (H_2S). A toxidez deste ácido é semelhante à apresentada pelo ácido cianídrico (HCN) e duas vezes maior que a do monóxido de carbono (CO). Em contato com a água, forma o ácido sulfúrico que é altamente corrosivo, que poderia danificar os equipamentos. O dióxido de carbono é também removido, principalmente para evitar a formação de gelo seco nos processos de condensação do gás natural.

Quando liquefeito em baixa temperatura, o gás natural também não é tóxico e quando queimado libera somente o gás carbônico e a água. Sua combustão é geralmente completa e portanto não dá oportunidade para a formação de monóxido de carbono, que é altamente tóxico, podendo até ser fatal quando respirado em grandes quantidades.

2.7 UTILIZAÇÕES DO GÁS NATURAL

Segundo Monteiro (1998), a composição química do gás natural, com a predominância do metano e com reduzidos teores de gases inertes (CO_2 e N_2) e de hidrocarbonetos pesados, faz do mesmo um excelente combustível, com poder calorífico acima de $37,68 \text{ MJ/Nm}^3$. Considerando sua densidade média de $0,768 \text{ kg/Nm}^3$, pode-se avaliar o seu poder calorífico, por volta de $47,73 \text{ MJ/kg}$. Desta forma, o gás natural é utilizado com elevada eficiência em caldeiras, motores de combustão interna e turbinas. Quando comparado ao óleo combustível, a queima se faz com mais facilidade, pois o controle da relação ar/combustível é mais preciso e a mistura com o ar é mais uniforme, resultando em temperaturas mais elevadas.

O gás natural como matéria-prima é utilizado basicamente em quatro conjuntos principais de processos: a alimentação direta (combustão e potência), a siderurgia, a produção de combustíveis sintéticos e a produção de petroquímicos. O enfoque de valorização do insumo gás natural é diferenciado em cada uma destas vias principais.

Na indústria petroquímica, o gás natural é utilizado como matéria-prima, fornecendo etano, propano e butano. O etano, por exemplo, é muito utilizado na fabricação do etileno. Enquanto que como matéria-prima básica para processos de produção de combustíveis sintéticos, como gasolina, agrega mais valor ao insumo. Na indústria siderúrgica o gás é usado na redução do minério de ferro e na substituição do coque nos processos de redução direta. Ainda na indústria siderúrgica, o gás natural é utilizado como complemento ao coque siderúrgico, elevando a produtividade dos alto-fornos. O gás natural também contribui para melhorar a qualidade do produto acabado, quando utilizado para uniformizar temperaturas das peças processadas.

A fabricação de amônia e metanol também utiliza o gás natural como matéria-prima. As instalações de fabricação de amônia e metanol têm se deslocado dos países mais desenvolvidos para os países que possuem grandes reservas de gás natural, reduzindo dessa forma, os custos de produção. Cerca de 6% da demanda mundial de gás natural é utilizada como matéria-prima na indústria petroquímica. Na fabricação de amônia e metanol, bem como de formaldeídos e fertilizantes, o gás natural é considerado como a matéria-prima que apresenta as melhores condições tecnológicas e econômicas.

Como acontece em quase todos os setores da economia, a cogeração também está presente na indústria petroquímica, nas quais se instalam turbinas de gás associadas com caldeiras de recuperação, utilizando-se os gases de escape em altas temperaturas para a produção de vapor. As turbinas a gás apresentam a vantagem de operarem em elevadas temperaturas, visando o aumento de seu rendimento térmico. Conseqüentemente, na saída dos gases a temperatura também é elevada, possibilitando sua utilização na geração de calor para processos da própria indústria. O gás de exaustão pode ser utilizado diretamente em trocadores de calor ou em caldeiras para a produção de vapor.

Para Alonso (2004), o gás residencial é responsável por uma previsão de demanda da ordem de 1,9% do mercado consumidor até o ano de 2007. No Brasil, as redes urbanas de distribuição de gás doméstico só existem desenvolvidas em larga escala nas capitais do Rio de Janeiro e São Paulo. Há planos de expansão e modernização no âmbito das duas companhias distribuidoras para troca do gás manufacturado para gás natural. Embora a demanda residencial por gás natural possa ser considerada

muito pequena quando comparada à demanda industrial, este segmento do mercado não deve ser desprezado, tendo em vista o potencial de substituição de lenha ou gás de botijão por este energético. A questão do gás natural para utilização em residências é muito importante para a expansão do mercado.

A utilização do gás natural veicular (GNV) é feita no estado gasoso e em elevada pressão. Assim, o gás é comprimido e armazenado em cilindros de aço sem costura. Dessa forma consegue-se quantidade razoável que permite uma boa autonomia para o veículo, sendo uma excelente combustível alternativo e trazendo diversas vantagens, entre elas, baixa emissão de poluentes, devido à facilidade de combustão e a inexistência de enxofre e hidrocarbonetos pesados na composição do gás natural. Nos grandes centros urbanos, táxis, ônibus e veículos comerciais são candidatos naturais à conversão de seus motores, desde que haja uma rede de abastecimento, em condições técnicas e econômicas adequadas (MERCEDES BENZ – 1989).

A tabela 2 apresenta a estrutura de utilização do gás natural no Brasil.

Tabela 2 - Estrutura de utilização do gás natural no Brasil

Reinjeção e perdas	35,1%
Setor energético (inclui energia elétrica)	12,4%
Não energético	7,8%
Metalurgia	10,3%
Química	9,1%
Mineração	1,8%
Papel e celulose	1,7%
Residencial	0,8%
Transporte	0,5%
Cimento	1,4%
Outros	18,1%

Fonte: Krause... (1998)

2.8 REGULAMENTAÇÃO DO SETOR DE GÁS NATURAL – MARCOS REGULATÓRIOS

Para Alonso (2004), a indústria de gás natural, como uma indústria de rede, é composta por atividades distintas, mas dependentes umas das outras. Algumas das

atividades que compõem a cadeia do gás natural são passíveis à introdução da concorrência, enquanto outras são naturalmente monopólicas. Os segmentos da cadeia são:

- exploração e produção (E&P),
- transporte,
- comercialização
- distribuição.

Nas atividades de E&P e comercialização é possível introduzir a competição, por meio da entrada de novos agentes no mercado. Entretanto, nos segmentos de transporte e distribuição de gás natural a entrada de novos agentes pode não ser economicamente vantajosa. Isto ocorre em função dos elevados custos presentes à constituição das redes físicas de transporte e distribuição de gás natural fato que, na maioria das vezes, faz com que o monopólio seja a solução econômica mais viável.

Em outras palavras isso significa dizer que essas atividades representam monopólios naturais. O monopólio natural está ligado ao tamanho do mercado em relação ao tamanho (ou escala) mínimo de eficiência da firma. Ele ocorre quando existe sub-aditividade na função de custos. Neste caso, o mercado não comporta mais de uma firma operando em escala e escopo eficientes, tornando desejável a existência de um só agente monopolista (ALONSO..., 2004).

A indústria de gás natural no Brasil foi constituída sob a forma de monopólio público estatal, no qual a Petrobras, integrada horizontal e verticalmente, possuía todas as etapas das cadeias produtivas, excetuando-se a distribuição, Constitucionalmente atribuída aos Estados da Federação (Até 1988, apenas os estados do Rio de Janeiro e de São Paulo contavam com empresas distribuidoras. Nos demais estados o fornecimento de gás para os grandes consumidores finais (industriais) ocorria sem intermediários, uma vez que tal fornecimento era diretamente executado pela Petrobras.). A empresa detinha o monopólio legal das atividades de exploração, produção, comércio internacional, processamento e transporte do gás natural no país (FERNANDES et al, 2005).

Indubitavelmente, esse modo de organização da indústria proporciona ganhos de escala e coordenação, bem como a redução de custos de transação. Por outro lado,

pode também estar associado à não transparência nos custos nas diferentes atividades da cadeia (o preço final do produto não pode ser separado por atividade).

No tocante à regulação da indústria brasileira de gás natural, os dois marcos regulatórios principais são a Constituição Federal e a Lei do Petróleo. A primeira estabelece, em seu artigo 25 (com o texto dado pela Emenda Constitucional nº5, de 15/08/1995), que: “cabe aos Estados explorar diretamente, ou mediante concessão, os serviços locais de gás canalizado”.

A Lei do Petróleo estabelece os princípios básicos que norteiam as atividades que compõem as indústrias de petróleo e gás natural. Muitos desses princípios são apenas explicitados na Lei, devendo ser, posteriormente, regulamentados pela ANP, também criada pela Lei.

O Artigo 8º estabelece que a ANP deve: “promover a regulação, a contratação e a fiscalização das atividades econômicas integrantes da indústria do petróleo”.

Neste sentido, suas principais atribuições são:

- Obedecer os princípios definidos na política energética nacional, dando ênfase à proteção dos interesses dos consumidores quanto a preço, qualidade e oferta dos produtos;
- Estabelecer os blocos a serem licitados, bem como elaborar os editais para estas licitações;
- Autorizar o exercício das demais atividades da cadeia, excetuando-se a exploração e a distribuição;
- No caso de não haver acordo entre as partes, a ANP deve estabelecer tarifas que remunerem o serviço prestado, bem como arbitrar o conflito entre os agentes;
- A fiscalização das atividades da cadeia pode se dar diretamente ou mediante convênios.

Desta forma, a regulação na indústria brasileira de gás natural se encontra sob responsabilidade tanto da esfera federal quanto da estadual. A ANP é, portanto,

responsável pela regulação das atividades de produção, importação e transporte de gás natural. Desta forma, a Agência tem, por meio do processo de publicação de Portarias, regulamentado estas atividades, de acordo com os princípios e diretrizes estabelecidos na Lei 9.478/97.

A figura 4 apresenta a forma como está estruturada a regulação na indústria brasileira de gás natural.

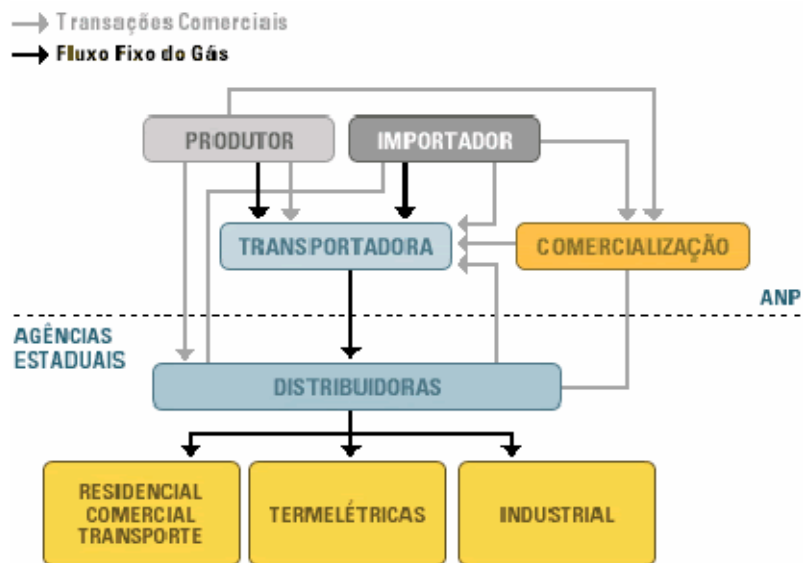


Figura 4 - Esfera Federal e Esfera Estadual.
Fonte: Alonso... (2004)

2.9 METODOLOGIA DE CÁLCULO TARIFÁRIO PARA AS COMPANHIAS DISTRIBUIDORAS

A concessão para a exploração dos serviços públicos de distribuição de gás canalizado é ratificada por meio de Contratos de Concessão celebrados entre os governos estaduais (Poder Concedente) e as Companhias Distribuidoras Locais (CDL). Tais documentos conferem, às referidas empresas, a exclusividade na distribuição de gás para qualquer utilização, em qualquer quantidade, nas áreas de concessão, por longos prazos, em geral, prorrogáveis uma vez mais por igual período. (KRAUSE...,1998)

Além do estabelecimento de tais prazos, estes documentos dispõem, ainda, sobre,

- (i) condições de prestação dos serviços de distribuição;
- (ii) metas de expansão das redes e de qualidade dos serviços prestados;
- (iii) investimentos a serem realizados pelas concessionárias;
- (iv) prerrogativas e deveres das CDLs;
- (v) direitos e obrigações dos usuários;
- (vi) metodologia de cálculo e reajuste das tarifas de distribuição;
- (vii) fiscalização dos serviços pelo Poder Concedente;
- (viii) penalidades aplicáveis às concessionárias em caso de descumprimento de seus deveres;
- (ix) casos de intervenção na concessão e encampação dos serviços; e (x) extinção da concessão e reversão dos bens vinculados, dentre outros fatores.

Segundo ANP (2004), nos Contratos de Concessão vinculados ao “modelo controle estatal”, determina-se que as tarifas relativas à prestação dos serviços de distribuição de gás canalizado serão fixadas pelas concessionárias, a fim de cobrirem-se todas as despesas realizadas nesta atividade, bem como remunerar-se o capital investido. Adota-se, por conseguinte, a metodologia de remuneração por custo de serviço, garantindo-se às Companhias Distribuidoras Locais (CDLs) taxas de retorno de 15% a.a. ou 20% a.a. (média ao longo do ano, em termos reais).

Consoante tais instrumentos delegatários, define-se a tarifa média, a partir da seguinte fórmula:

$$\mathbf{TM = PC + MB}$$

Onde:

TM = tarifa média a ser cobrada pela concessionária, em R\$/m³;

PC = preço de compra do gás pela concessionária, em R\$/ m³; e

MB = margem Bruta de distribuição da concessionária, em R\$/ m³.

A metodologia de cálculo da tarifa média de distribuição da concessionária considera que o preço de compra do gás natural pode ser fixado pelo Governo Federal ou estabelecido em Contrato de Compra e Venda firmado entre a distribuidora e o supridor.

Dispõe-se, no entanto, que as CDLs poderão adotar tarifas diferenciadas, de acordo com o nível, tipo e perfil de consumo. Para tanto, serão considerados os fatores a seguir:

- (i) volume;
- (ii) sazonalidade;
- (iii) ininterruptibilidade;
- (iv) perfil do consumo diário;
- (v) fator de carga;
- (vi) valor do energético a substituir;
- (vii) investimento marginal na rede distribuidora.

Alguns dos Contratos prevêem, também, que:

- as tarifas cobradas dos consumidores residenciais poderão ser simples e diversificadas em função do volume;
- as concessionárias poderão – no caso dos grandes consumidores, de utilizações específicas ou de clientes em regime de consumo especial – ratificar contratos que fixem condições diferenciadas de fornecimento, de garantias de atendimento e de preços, observado o limite estabelecido na metodologia de cálculo tarifário; e
- o serviço de distribuição de gás como matéria-prima, redutor-siderúrgico, combustível automotivo, geração e cogeração de eletricidade poderá ser objeto de tratamento diferenciado em função das peculiaridades dessas utilizações, dos preços de compra do gás para essas finalidades dentro de uma política nacional de estímulo a esses segmentos de consumo, sem prejuízo da justa remuneração dos investimentos das CDLs, consoante os parâmetros e a taxa estabelecida contratualmente.

No que tange ao regime tarifário praticado no Estado do Rio de Janeiro, a Lei Estadual 2752/1997, de 02/07/97, que dispõe sobre os critérios de fixação e revisão das tarifas do serviço público concedido de gás canalizado no estado e dá outras providências, ressalta que foram adotadas tarifas limites por espécie e qualidade do gás, segmento e faixa de consumo. Portanto, a distribuidora local poderá cobrar tarifas diferenciadas, dadas as características técnicas e de custos específicos vinculados ao atendimento a diferentes segmentos de consumo.

Com o auxílio da tabela 3, cita-se como exemplo, o modo de tarifação da CEG em uma medição de 24 m³, o cálculo é realizado da seguinte forma: os primeiros 7 m³ que já é a taxa mínima R\$15,40 + 16m³ (que são os 23m³ consumidos, menos os 7m³ já calculados, mais 1m³ (que são os 24m³ consumidos menos os 23m³ já calculados), ou seja: $[7m^3 + (16m^3 \times 2,9102) + 1m^3 \times 3,5612] = R\$65,52$.

Tabela 3 - Metodologia de cálculo do segmento residencial

Faixa	m ³	Valores das Tarifas
1	0 a 7	2,1994
2	8 a 23	2,9102
3	24 a 83	3,5612
4	>83	3,7672

Fonte: Companhia... (2006)

A tabela nos mostra os valores das tarifas para determinada faixa de consumo. Ressalta-se que como parâmetro monetário cita-se a cotação do dólar a época (março de 2006) no caso R\$2,20.

2.10 METAS DE QUALIDADE DOS SERVIÇOS PRESTADOS

Segundo ANP (KRAUSE..., 2004), a maior parte dos Contratos de Concessão apresentam disposições bastante gerais quanto à questão da qualidade dos serviços prestados pelas distribuidoras, estabelecendo, apenas, que a estas incumbe: "(...) prestar serviço adequado na forma prevista neste Contrato e nas normas técnicas aplicáveis".

Contudo, as concessionárias submetem-se, por determinação dos referidos instrumentos contratuais, a Programas de Qualidade.

No Estado do Rio de Janeiro, a CEG deve cumprir metas de melhoria relacionadas aos seguintes itens:

- cadastro do sistema de gás (redes, equipamentos e instalações);

- telemetria e telecomando da rede de distribuição;
- redução das perdas;
- sistema de qualidade;
- divulgação institucional e atendimento ao público;
- implantação de novas agências de atendimento ao público;
- sistema de atendimento telefônico gratuito ao usuário;
- recadastramento de consumidores e sistemas de medição;
- sistema de gestão comercial;
- sistema de emergência;
- procedimentos e normas de segurança para projeto, construção, operação e manutenção de redes e instalações; e
- prazos de atendimento aos usuários.

Segundo as determinações do órgão regulador estadual, tal controle de qualidade considerará indicadores e padrões preliminarmente definidos, sendo que sua violação poderá implicar penalidades convertidas em favor dos usuários.

Dessa forma, análises laboratoriais de amostras de gás natural com confiabilidade metrológica fornecem condições de avaliar se as suas características estão de acordo com as condições mínimas necessárias ao consumo, possibilitando, desta maneira, o registro e apuração de ocorrências que tornem sua utilização imprópria ao consumidor.

2.11 CERTIFICAÇÃO

Mesmo com problemas burocráticos no que tange a política de preços, verifica-se que o gás natural deverá desempenhar um papel fundamental no desenvolvimento do Brasil, uma vez que possibilita a estruturação de tecnologias ambientalmente

sustentáveis atendendo a demanda energética industrial, residencial e à demanda de insumos da moderna indústria química e de materiais. Entretanto ainda não há no país um programa de certificação de padrões de misturas de gás natural. Esses padrões certificados forneceriam condições de avaliar se as características especificadas ou requeridas estão de acordo com as condições mínimas necessárias as diferentes utilizações.

Segundo Associação Brasileira de Normas Técnicas (ASSOCIAÇÃO...,2006), a certificação é um conjunto de atividades desenvolvidas por um organismo independente da relação comercial com o objetivo de atestar publicamente, por escrito, que determinado produto, processo ou serviço está em conformidade com os requisitos especificados. Estes requisitos podem ser: nacionais, estrangeiros ou internacionais.

As atividades de certificação podem envolver: análise de documentação, auditorias/inspeções na organização, coleta e ensaios de produtos, no mercado e/ou na fábrica, com o objetivo de avaliar a conformidade e sua manutenção.

Não se pode pensar na certificação como uma ação isolada e pontual, mas sim como um processo que se inicia com a conscientização da necessidade da qualidade para a manutenção da competitividade e conseqüente permanência no mercado, passando pela utilização de normas técnicas e pela difusão do conceito de qualidade por todos os setores da organização, abrangendo seus aspectos operacionais internos e o relacionamento com a sociedade e o ambiente.

Marcas e Certificados de Conformidade são indispensáveis na elevação do nível de qualidade dos produtos, serviços e sistemas de gestão. A certificação melhora a imagem da organização e facilita a decisão de compra para clientes e consumidores.

2.11.1 Benefícios da Certificação

Segundo a ABNT (ASSOCIAÇÃO..., 2006), os benefícios para o fabricante são:

- A certificação garante a implantação eficaz dos sistemas de controle e garantia da qualidade nas organizações, diminuindo a perda de produtos e os custos da produção. Deste modo, aumenta a competitividade das organizações certificadas frente às que não estão.
- A certificação também aumenta a satisfação do cliente e facilita a venda de produtos e a introdução destes em novos mercados já que são comprovadamente projetados e fabricados de acordo com as expectativas do mercado consumidor.

Benefícios para o exportador

- Quando a certificação é feita por um Organismo de Certificação que possui acordos de reconhecimento com outros países, evita a necessidade de certificação pelo país de destino. E, se as normas nacionais a serem aplicadas são equivalentes às normas dos países de destino ou às internacionais, a certificação de acordo com estas normas protege o exportador de barreiras técnicas ao comércio.

Benefícios para o consumidor

- O produto certificado dá maior confiança e é um meio eficaz através do qual o consumidor pode identificar os produtos que são controlados e testados conforme as normas nacionais e internacionais. A certificação assegura uma relação favorável entre qualidade e preço, proporciona a garantia de troca e consertos e permite a comparação de ofertas, auxiliando a escolha dos produtos por parte dos consumidores.
- Se a marca é conhecida e procurada, se evita a competição desleal, impedindo a importação e consumo de produtos de má qualidade.

Benefícios para o governo

- A certificação é um instrumento que o governo pode utilizar para criar uma infra-estrutura técnica adequada que auxilie o desenvolvimento tecnológico, melhorando o nível de qualidade dos produtos industriais nacionais.

- A certificação evita também o estabelecimento de controles obrigatórios desnecessários e, por outro lado, pode auxiliar o desenvolvimento de políticas de proteção ao consumidor.
- A certificação de produtos ou serviços, sistemas de gestão e pessoal é, por definição, realizada pela terceira parte, isto é, por uma organização independente credenciada para executar essa modalidade de Avaliação da Conformidade.

2.11.2 Certificação de produtos e serviços

As modalidades de certificação de produtos mais utilizadas são:

Modelo 1 – Ensaio de Tipo: é o mais simples dos modelos de certificação. Fornece uma comprovação de conformidade de um item de um produto, em um dado momento. É uma operação de ensaio, única no seu gênero, efetuada de uma só vez, limitando aí os seus efeitos.

Modelo 2 – Ensaio de Tipo seguido de verificação através de ensaio de amostras retiradas no comércio: modelo baseado no ensaio de tipo 1, mas combinado com ações posteriores para verificar se a produção continua sendo conforme. Essas ações compreendem ensaios em amostras retiradas no comércio.

Modelo 3 – Ensaio de Tipo seguido de verificação através de ensaio em amostras retiradas no fabricante: também baseado no ensaio de tipo, porém combinado com intervenções posteriores para verificar se a produção continua sendo conforme. Compreende ensaios em amostras tomadas na própria fábrica.

Modelo 4 – Ensaio de Tipo seguido de verificação através de ensaio em amostras retiradas no comércio e no fabricante. Combina os modelos 2 e 3, tomando amostras para ensaios tanto no comércio quanto na própria fábrica.

Modelo 5 – Ensaio de Tipo, Avaliação e Aprovação do Sistema da Qualidade do Fabricante, acompanhamento através de auditorias no fabricante e Ensaio em

Amostras retiradas no comércio e no fabricante. É um modelo baseado, como os anteriores, no ensaio de tipo, mas acompanhado de avaliação das medidas tomadas pelo fabricante para o Sistema de Gestão da Qualidade de sua produção, seguido de um acompanhamento regular, por meio de auditorias, do controle da qualidade da fábrica e de ensaios de verificação em amostras tomadas no comércio e na fábrica. Este é o modelo mais utilizado no Sistema Brasileiro de Avaliação da Conformidade - SBAC. Este modelo proporciona um sistema completo de avaliação da conformidade de uma produção em série e em grande escala.

Modelo 6 – Avaliação e aprovação do Sistema da Qualidade do fabricante. É um modelo no qual se avalia a capacidade de uma indústria para fabricar um produto conforme uma especificação determinada. Este modelo não é adequado para certificação de produção já que o que é avaliado é a capacidade da empresa em produzir determinado produto em conformidade com uma especificação estabelecida, mas não verifica a conformidade do produto final.

Modelo 7 – Ensaio de Lote: nesse modelo, submete-se a ensaios amostras tomadas de um lote do produto, emitindo-se, a partir dos resultados, uma avaliação sobre a conformidade a uma dada especificação.

Modelo 8 – Ensaio 100%: é um modelo no qual cada um dos itens é submetido a um ensaio para verificar sua conformidade com uma dada especificação.

Percebe-se dessa forma que o modelo 7 se enquadraria na proposta de certificação de padrões de misturas de gás natural, uma vez que o fabricante de um determinado lote submetê-lo-ia a ensaios, em órgão competente, e os resultados das medições, após serem analisadas, forneceriam a conformidade ou não do especificado produto.

2.12 CONFIABILIDADE NAS MEDIÇÕES

A realização de ensaios em amostras de produtos é um dos meios mais freqüentemente usados para avaliar a conformidade. Tipicamente, os ensaios são

efetuados segundo procedimentos padronizados estabelecidos em normas técnicas ou regulamentos. Desta forma, busca-se a garantia da qualidade dos resultados, que é um fator essencial à confiabilidade nas medições (INTERNATIONAL..., 1999).

Abordando a norma ISO/IEC 17.025:2001, cabe salientar que um dos requisitos focados na norma é a participação de laboratórios em ensaios de proficiência, sendo de fundamental importância para que se verifique a consistência das atividades desenvolvidas. Os resultados obtidos constituem-se evidência da qualidade e competência, assim como uma ferramenta de melhoria de desempenho. Num contexto geral, o ensaio de proficiência traz como benefícios:

- avaliação do desempenho do laboratório e monitoramento contínuo;
- evidência de obtenção de resultados confiáveis,
- identificação de problemas relacionados com a sistemática de ensaios;
- possibilidade de tomada de ações corretivas e/ou preventivas;
- avaliação da eficiência de controles internos;
- determinação das características de desempenho e validação de métodos e tecnologias;
- padronização das atividades frente ao mercado, e
- reconhecimento de resultados de ensaios, em nível nacional e internacional.

2.13 RASTREABILIDADE DA MEDIÇÃO

Conforme definição contida no Vocabulário Internacional de termos fundamentais e gerais de Metrologia (Inmetro; SENAI/DN, 2000, p.62), rastreabilidade e a:

[..] propriedade do resultado de uma medição ou de do valor de um padrão estar relacionado a referencias estabelecidas, geralmente a padrões

nacionais ou internacionais, através de uma cadeia contínua de comparações, todas tendo incertezas estabelecidas.

Os padrões nacionais e internacionais são normalmente mantidos em Institutos Nacionais de Metrologia (INM), que estão no topo da hierarquia metrológica em um determinado país e são os responsáveis por disseminar as unidades de medida aos usuários, sejam estas instituições de pesquisa, órgãos governamentais, laboratórios ou indústrias. Se o INM tiver condições de realizar ou reproduzir a unidade SI para uma determinada grandeza, o padrão nacional será idêntico ao padrão primário que realiza a unidade. Se o INM não tiver essa condição, ele precisa garantir que as suas medições sejam rastreáveis ao padrão primário, calibrando seus padrões de referência em um INM de outro país que mantenha o padrão primário dessa grandeza. No Brasil, o Inmetro está no topo da cadeia de rastreabilidade, no entanto, em relação à produção de padrões primários de referência para misturas gasosas, ele ainda não possui tecnologia desenvolvida para produção desses padrões, tendo desta forma que adquiri-los em outros INM garantindo assim que suas medições tenham rastreabilidade ao SI.

Cada passo da cadeia de rastreabilidade deve ser realizado de acordo com procedimentos documentados e reconhecidos como adequados. Assim, cada laboratório deve estabelecer um programa de calibração para seus equipamentos de medição, de padrões de referência e de trabalho sempre que estes puderem afetar os resultados de calibração e conseqüentemente as medições. Nesse contexto se enquadram os acordos de reconhecimento mútuo.

2.13.1 Acordos de reconhecimento mútuo

Com a globalização dos mercados, torna-se imprescindível que a estrutura de avaliação da conformidade de cada país alcance reconhecimento junto aos fóruns internacionais competentes. Sem a "ferramenta" em questão, as empresas que desejam se voltar para o mercado externo, encontrarão dificuldades, pois se

defrontarão com diferentes exigências em diferentes mercados (INSTITUTO..., 2006).

Para os exportadores dos países em desenvolvimento, onde muitas vezes estes reconhecimentos não são conseguidos, estas exigências constituem uma forma de barreira técnica. Estes exportadores incidem em elevados custos extras, associados a múltiplos ensaios e a múltiplas certificações, que reduzem suas margens de competitividade.

Segundo a OCDE (ORGANIZAÇÃO..., 2006), a adaptação de produtos, realização de ensaios e a obtenção de certificados para os diferentes países oneram a produção das empresas exportadoras numa faixa entre 2 e 10% de seus custos totais.

Os Acordos de Reconhecimento Mútuos (*Mutual Recognition Agreement* - MRA) dos procedimentos de avaliação da conformidade existem com o objetivo de evitar estes custos adicionais, fazendo-se valer a máxima há muito almejada: "testado uma vez, aceito em qualquer lugar".

Contudo, a obtenção destes reconhecimentos é muito difícil para os países em desenvolvimento. Para alcançá-los é essencial a promoção de programas de cooperação técnica que viabilizem a transferência de tecnologia e a experiência dos países desenvolvidos.

Somente através desses programas de cooperação técnica torna-se possível dotar a infra-estrutura de acreditação dos países em desenvolvimento, como o Brasil, do necessário nível de confiança de seus processos que lhes permitem buscar estes reconhecimentos internacionais.

Com o objetivo de facilitar as exportações brasileiras, o Inmetro tem perseguido, continuamente, o reconhecimento das suas creditações em vários fóruns internacionais. Atualmente, alguns reconhecimentos muito importantes já foram obtidos junto aos fóruns descritos a seguir:

IAF - International Accreditation Forum:

Fórum de reconhecimento multilateral de organismos credenciadores em vários escopos, congregando, na atualidade, os 28 países mais industrializados do mundo. Nas Américas, somente os EUA, o Canadá e o Brasil atingiram tal reconhecimento.

O Inmetro conseguiu firmar este MRA em agosto de 1999, após um longo processo de avaliação de seus procedimentos de acreditação iniciado em 1995. Isto significa, em síntese, que os certificados conferidos por organismos certificadores credenciados pelo Inmetro aos sistemas de gestão da qualidade das empresas brasileiras, à luz das Normas da série ISO-9000, passaram a ser aceitos internacionalmente pelas empresas sediadas nos países signatários do referido acordo.

ILAC - International Laboratory Accreditation Cooperation:

Fórum internacional que engloba os credenciadores de laboratórios de calibração e ensaios.

O Brasil é o único país da América Latina a obter esse reconhecimento, ato que se deu em novembro 2000. Tal fato conferiu aos certificados de calibração e aos relatórios de ensaios realizados em laboratórios credenciados pelo Inmetro a sua aceitação por todos os países que compõem aquele fórum.

Elimina-se, assim, a repetição ou a reanálise nos países compradores, o que reduz custos, aumenta a competitividade, significando, portanto, mais um importante apoio que o Inmetro concede aos exportadores brasileiros.

BIPM - Agência Internacional de Pesos e Medidas:

Fórum que congrega os organismos nacionais de metrologia científica e industrial.

Se um país exportador não dispuser de um sistema reconhecido de medições e ensaios, poderá perder mercados pois, cada vez mais, nos países desenvolvidos, as importações não são permitidas se não estiverem acompanhadas de certificados reconhecidos de medições e ensaios.

Este é um problema sério para os países em desenvolvimento e em fase de transição.

O Inmetro obteve o reconhecimento dos seus padrões nacionais de medição pelo CIPM - Comitê Internacional de Pesos e Medidas em outubro de 1999, ato que alcançou igualmente, os certificados de medição e de calibração emitidos por toda a Rede Brasileira de Calibração. O Brasil passou, assim, a integrar, junto com outros 38 membros da Convenção do Metro, o seleto grupo de países a merecer tal reconhecimento internacional.

EA - European Accreditation:

Fórum que reconheceu o Inmetro, a partir de 30 de janeiro de 2001, como instituição que credencia laboratórios dentro dos padrões internacionais. Tal feito, atingido ainda por poucos países industrializados, conferiu um "salvo conduto" para as exportações brasileiras para os países membros da União Européia.

O reconhecimento mútuo da EA atribui valor diferenciado aos certificados de calibração e aos relatórios de ensaios emitidos por todos os laboratórios de calibração já credenciados pelo Inmetro. Isto implica numa reciprocidade de aceitações, uma vez que os produtos testados em um país deverão beneficiar-se do fácil acesso ao mercado externo dos países participantes deste acordo.

Adicionalmente, este reconhecimento elimina barreiras para os produtos brasileiros, pois muitos importadores exigem serviços de calibração que possuam certificados emitidos por laboratórios credenciados, cujos resultados estejam acompanhados das declarações de incerteza de medição e, ainda, que estejam referenciados a padrões nacionais que assegurem a sua rastreabilidade.

2.14 CONFIABILIDADE METROLÓGICA E QUALIDADE

Para as empresas, um dos pontos fundamentais para o sucesso é a estabilização dos processos de rotina garantindo a confiabilidade do produto. Uma definição

aceita para qualidade é a redução da variabilidade que quanto menor, melhor será a confiabilidade e a aceitação do produto ou serviço. A variabilidade, segundo Milan e Fernandes (2002), é sinônimo de desperdício de dinheiro, tempo e esforço.

A preocupação com a qualidade de bens e serviços não é recente. Os consumidores sempre tiveram o cuidado de inspecionar os bens e serviços que recebiam em uma relação de troca. Essa preocupação caracterizou a chamada *era da inspeção*, que se voltava para o produto acabado, não produzindo assim qualidade, apenas encontrando produtos defeituosos na razão direta da intensidade da inspeção. A *era do controle estatístico* surgiu com o aparecimento da produção em massa, traduzindo-se na introdução de técnicas de amostragem e de outros procedimentos de base estatística, bem como, em termos organizacionais, no aparecimento do setor de controle da qualidade. Sistemas da qualidade foram pensados, esquematizados, melhorados e implantados desde a década de 30 nos Estados Unidos e, um pouco mais tarde (anos 40), no Japão e em vários outros países do mundo. A preocupação com a qualidade, no sentido mais amplo da palavra, começou com W.A. Shewhart, estatístico norte-americano que, já na década de 20, tinha um grande questionamento com a qualidade e com a variabilidade encontrada na produção de bens e serviços. Shewhart desenvolveu um sistema de mensuração dessas variabilidades que ficou conhecido como Controle Estatístico de Processo (CEP). Criou também o Ciclo PDCA (*Plan, Do, Check e Action*), método essencial da gestão da qualidade (LONGO, 1996).

A incorporação da metrologia como parte integrante da política das empresas é imprescindível para que as indústrias conquistem e, principalmente, mantenha uma posição de destaque no mercado, decorrente do padrão de qualidade de seus produtos. Nos últimos anos, o esforço para a obtenção de resultados confiáveis vem aumentando visivelmente. A utilização de metodologias normalizadas e a busca de referências são tendências observadas nos laboratórios. Quando a questão é analisada do ponto de vista econômico, a diminuição da porcentagem de erros e o ganho de credibilidade junto aos clientes são fatores que pesam tanto ao laboratório que presta serviços quanto à indústria que coloca seu produto no mercado. O atendimento às exigências formalizadas através de normas e regulamentos tem se constituído em um fator relevante nas relações comerciais entre empresas e frente ao consumidor (SILVA, 1997).

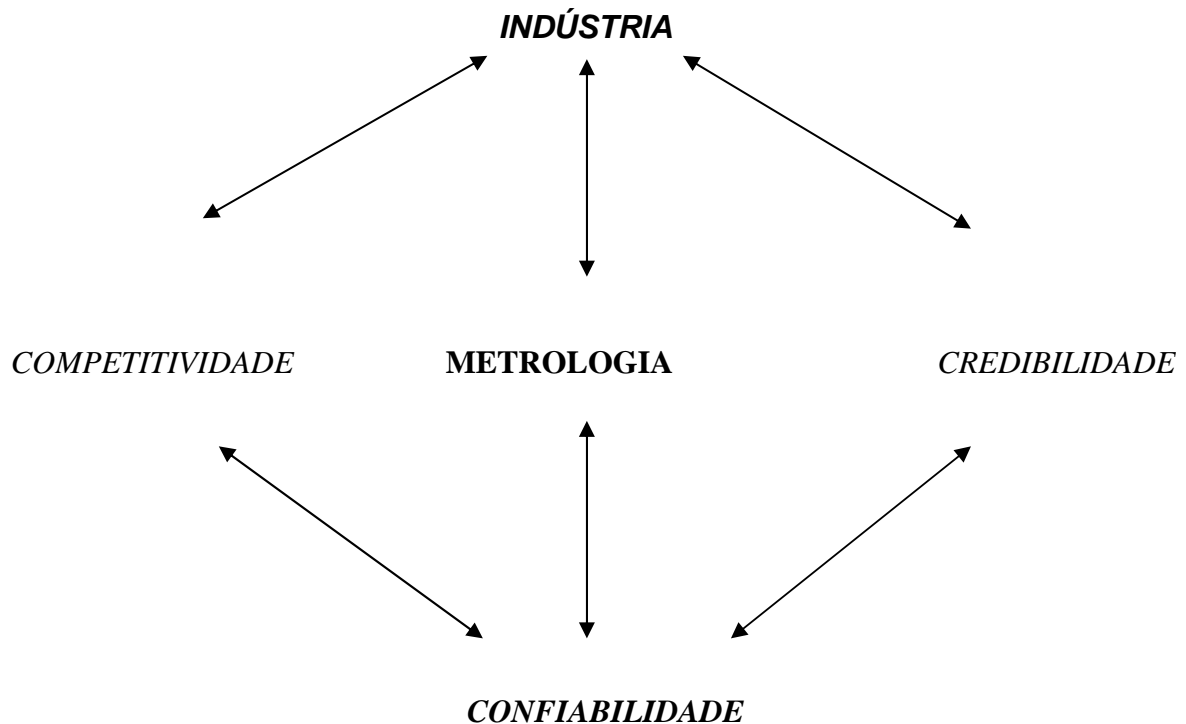


Figura 5 - Importância da Metrologia
 Fonte: Silva (1997)

A adoção de adequadas práticas de gestão da qualidade, normalização, metrologia e avaliação da conformidade, representam um diferencial na economia globalizada e, portanto, de fundamental importância para aperfeiçoar os esforços de geração de divisas.

A realização de ensaios em amostras de produtos é um dos meios mais freqüentemente usados para avaliar a conformidade. Tipicamente, os ensaios são efetuados segundo procedimentos padronizados estabelecidos em normas técnicas. Desta forma, a confiabilidade e a rastreabilidade das medições são fatores essenciais ao reconhecimento da competência técnica dos laboratórios aptos a realizarem os ensaios em diferentes matrizes, visando à garantia da qualidade dos produtos disponibilizados aos mercados interno e externo.

Uma das principais aplicações dos programas de ensaios de proficiência é avaliar a habilidade do laboratório em realizar os ensaios de forma competente. Isto pode incluir avaliação pelos próprios laboratórios, por seus clientes, ou por outras partes, tais como organismo de acreditação ou regulamentadores. Isto suplementa, conseqüentemente, os próprios procedimentos internos de controle da qualidade, fornecendo uma medição externa adicional de suas capacidades de ensaio. Estas

atividades também complementam a técnica de avaliação de laboratórios por técnicos especialistas.

2.15 A NECESSIDADE DE SE MEDIR BEM

Segundo Olivieri (2004), existem evidências consideráveis na literatura, de que poucos químicos analistas prestam atenção à questão da confiabilidade metrológica nos resultados que eles produzem. Estes químicos acreditam que uma lei natural exista na ciência da medição, ou seja, que se orientações para conduzir uma medição são seguidas, o valor verdadeiro necessariamente será encontrado. Isto pode ter sido verdade a uma ou duas gerações atrás, quando as medições analíticas eram baseadas na lei da ação das massas, e o sistema analítico era baseado numa série de operações unitárias, tais como: pesagem, solubilização, precipitação, filtração, secagem, titulação, etc. Então, somente descuidos e inexperiência fariam com que as leis da química não produzissem resultados corretos.

Hoje, a maioria das operações analíticas é baseada em princípios físicos e não químicos. Experimentos são repetidos, resultados não coincidem e desacordos acontecem. Na fabricação de itens, em que prevalece o conceito de controle da qualidade de operações repetitivas, erros são exibidos ou anunciados por meio de itens não conformes com a especificação, de peças que não se ajustam e máquinas que não funcionam. Entretanto, erros analíticos não são anunciados por si mesmos, por isso é que nós devemos encontrar meios de descobrir resultados químicos errados e eliminá-los antes que outros os encontrem para nós. A demanda por resultados de medições está cada vez mais crescente. É preciso que sejam tomadas decisões relativas às questões como: adequabilidade de um material para uma determinada finalidade, qualidade do meio-ambiente e saúde de indivíduos. Tais medições incluem ensaios físicos, ensaios físico-químicos e análises químicas, nas quais são determinadas as propriedades do material, do objeto, ou de um sistema de interesse.

É comum, ainda hoje em dia, acreditar ser um laboratório infalível e que os resultados de suas medições estão sempre corretos. Isto, na realidade, é uma crença (OLIVIERI, 2004).

Para Gillispie (1999), quando se relata o resultado de medição de uma grandeza, é obrigatório que seja dada alguma indicação quantitativa da qualidade do resultado, de forma tal que aqueles que o utilizam possam avaliar sua confiabilidade. Sem essa indicação, resultados de medição não podem ser comparados, seja entre eles mesmos ou com valores de referência fornecidos numa especificação ou numa norma.

É fundamental que os laboratórios disponham de meios e critérios objetivos para demonstrar que as medições analíticas realizadas conduzem a resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida. O laboratório, ao empregar métodos de medição emitidos por organismos de normalização, organizações reconhecidas na sua área de atuação ou publicados em livros e/ou periódicos de grande credibilidade na comunidade científica, necessita demonstrar que tem condições de operar de maneira adequada estes métodos normalizados, dentro das condições específicas existentes nas suas instalações antes de implantá-los. Além disso, o laboratório deve ter procedimentos de controle de qualidade para monitorar a validade dos ensaios realizados. Os dados resultantes devem ser registrados de forma que tendências sejam detectáveis e, quando praticável, devem ser aplicadas técnicas estatísticas para a análise crítica dos resultados. Esta monitorização deve ser planejada e analisada criticamente e pode incluir, mas não estar limitada, ao seguinte: (NBR ISO/IEC 17025:2001) participação em programas de comparação interlaboratorial ou ensaios de proficiência; correlação de resultados de características diferentes de um item.

2.16 INCERTEZA DA MEDIÇÃO

Para Couto (2001), o resultado de uma medição é somente uma aproximação ou estimativa do valor do mensurando. Sendo assim, a expressão completa que representará o valor de tal mensurando deverá incluir a incerteza da medição.

No uso geral, a palavra incerteza está associada ao conceito geral de dúvida. Entretanto, para o Guia Eurachem (2002), a palavra incerteza, sem adjetivo, se

refere tanto a um parâmetro associado conforme definição a seguir, quanto ao conhecimento limitado sobre um valor em particular. Incerteza da Medição não implica em dúvida quanto à validade de uma medição, ao contrário, o conhecimento da incerteza implica em uma maior confiança na validade do resultado de uma medição.

A definição do termo incerteza da medição utilizado pelo Eurachem (2002) e adotado pelo Vocabulário Internacional de Metrologia é: “Um parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão de valores que poderiam ser razoavelmente atribuídos ao mensurando”

Ainda segundo Couto (2001), a incerteza da medição é um parâmetro que caracteriza a dispersão dos valores que poderão ser atribuídos razoavelmente ao mensurando. A incerteza da medição é a indicação quantitativa da qualidade dos resultados de medição, sem a qual os mesmos não poderiam se comparados entre si, com os valores de referência especificados ou com um padrão. Então é importante que se adote um procedimento único para determinação da incerteza dos resultados de medição, tendo em vista a necessidade do intercâmbio entre instituições nacionais e internacionais devido a demanda do mercado mundial.

2.16.1 Avaliação da incerteza da medição

Na maioria dos casos o mensurando não é medido diretamente, mas é determinado por n outras grandezas de entrada X_1, X_2, \dots, X_n através de uma relação funcional.

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1)$$

- Aquelas cujos valores e incertezas são diretamente determinados durante a medição, tais como: temperatura ambiente, pressão barométrica, umidade;

- Aquelas cujos valores e incertezas são trazidos de fontes externas à medição tais como: de padrões, de certificados de materiais de referência e de dados de referência obtidos de literaturas.

Uma estimativa do mensurando y é obtida da equação acima utilizando-se as estimativas das grandezas de entrada X_1, X_2, \dots, X_n . A saída y é tomada como a média aritmética de n determinações independentes de y , como também das grandezas de entrada X_i .

A estimativa do desvio padrão associado da saída y , denominada incerteza padrão combinada $u_c(y)$, é obtida a partir dos desvios padrão estimados (incerteza padrão) de cada grandeza de entrada X_i

$u(x_i)$ – incerteza padronizada da grandeza (x_i)

Cada incerteza padronizada $u(x_i)$ pode ser estimada de duas maneiras: avaliação Tipo A, baseado em um conjunto de observações de X_i , através de um tratamento estatístico. Avaliação Tipo B, através de outros meios que não dependam de um conjunto de observações.

2.16.2 Avaliação da incerteza padronizada tipo A

Método de avaliação de incerteza pela análise estatística de série de observações (EURACHEM, 2002), ou seja é estimativa da incerteza padronizada da média de medições.

$$u\left(\bar{x}_i\right) = \frac{s(x_i)}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

$s(x_i)$ = desvio padrão das observações

n = número de observações

2.16.3 Avaliação da incerteza padronizada tipo B

Método de avaliação de incerteza por outros meios que não a análise estatística de série de observações. A estimativa da incerteza padronizada Tipo B pode ser feita assumindo que x_i tem uma determinada distribuição e um intervalo de dispersão. Essas distribuições podem ser: uniforme, retangular, triangular, norma e etc.

Quando a incerteza expandida ($U(x_i)$) de x_i vem de um certificado de calibração, com as informações do nível da confiança e grau de liberdade ou coeficiente de segurança (k), a incerteza padronizada é calculada da seguinte forma:

$$u(x_i) = \frac{U(x_i)}{k} \quad (3)$$

2.16.4 Determinação da Incerteza padronizada combinada $u_c(y)$

Para o resultado y de uma medição, a incerteza total, denominada, incerteza padronizada combinada e denotada $u_c(y)$, é um desvio padrão estimado igual à raiz quadrada da variância total, obtida pela combinação de todos os componentes de incerteza.

A incerteza padronizada combinada $u_c(y)$, quando as grandezas de entrada não são correlacionadas, é dada pela expressão:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 u^2(x_i)} \quad (4)$$

$u(x_i)$ – incerteza padrão estimada de x_i , do Tipo A ou Tipo B.

Quando as grandezas de entrada são correlacionadas a incerteza combinada é dada pela expressão:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j) \quad (5)$$

2.16.5 Determinação da incerteza expandida U(y)

A incerteza combinada pode ser geralmente utilizada para expressar a incerteza em um resultado de medição. Entretanto, em algumas aplicações comerciais, industriais e quando a segurança e a saúde estão em foco, é, às vezes, necessário se dar uma incerteza que defina um intervalo em torno do resultado de medição. Espera-se que este intervalo englobe uma grande porção da distribuição de valores que podem razoavelmente ser atribuídos ao mensurando. A incerteza expandida é necessária para fornecer um intervalo que possa abranger uma grande fração da distribuição de valores, que podem razoavelmente ser atribuídos ao mensurando.

A incerteza expandida U é dada por:

$$U = k u_c(y) \quad (6)$$

O resultado de medição é: $y \pm U$

Ao escolher um valor para o fator de abrangência k, o nível de confiança exigido deve ser considerado. O fator de *Student* (k), depende também do número de graus de liberdade de $u_c(y)$.

Para quase todos os fins recomenda-se que k corresponda a 2, contudo, este valor de k pode ser insuficiente quando a incerteza combinada baseia-se em observações estatísticas com relativamente poucos graus de liberdade (menos de 6 observações), a escolha de k então depende do número efetivo de graus de liberdade.

O grau de liberdade efetivo de $u_c(y)$ é calculado pela expressão:

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}} \quad (7)$$

Onde:

N = número de grandezas de entrada

v_i = grau de liberdade da grandeza x_i

Uma vez obtido um valor para grau de liberdade efetivo determina-se o valor de coeficiente de segurança através da tabela a seguir para o nível de confiança 95,45%

Tabela 4 - Grau de liberdade efetivo para nível de confiança 95,45%

V_{eff}	1	2	3	4	5	6	7	8	10	12	14	16
k	13,97	4,53	3,31	2,87	2,65	2,52	2,43	2,37	2,28	2,23	2,20	2,17

V_{eff}	18	20	25	30	35	40	45	50	60	80	100	∞
k	2,15	2,13	2,11	2,09	2,07	2,06	2,06	2,05	2,04	2,03	2,02	2,00

Fonte: Couto (2001)

Na declaração da incerteza expandida deve constar o nível de confiança com que ela foi determinada, além disso, o grau de liberdade relativo à incerteza do Tipo B geralmente é considerado infinito.

2.16.6 Declaração de resultados de medição

Após a incerteza expandida ser calculada para um nível de confiança, o valor do mensurando e a incerteza expandida deverão ser declarados como $y \pm U$ e

complementados com informação sobre o valor do fator de segurança k, que grau de liberdade efetivo e seu respectivo nível de confiança, em geral, 95%.

2.17 ESTATÍSTICA APLICADA À METROLOGIA

O objetivo deste tópico é apresentar técnicas estatísticas, que serão utilizadas nessa dissertação em sua parte experimental, visando à obtenção da confiabilidade metrológica das medições executadas.

2.17.1 Medidas de tendência central

As medidas de tendência central de um conjunto de medições repetidas de um mesmo mensurando são utilizadas para estimar o valor do mensurando. As medidas de tendência central mais utilizadas são: a média e a mediana.

A definição de mensurando, segundo Eurachem (2002), é a grandeza específica submetida à medição.

2.17.1.1 Média

A média pode ser aritmética, ponderada geométrica e harmônica. Neste trabalho somente a média aritmética foi calculada, segundo a fórmula: (EURACHEM,2002)

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (8)$$

\bar{x} = média aritmética amostral

x = valores individuais do conjunto

n = quantidade de valores individuais independentes

2.17.1.2 Mediana

A mediana da distribuição de freqüência de um conjunto de n valores medidos de uma grandeza, é o valor correspondente à freqüência acumulada de 50%.(EURACHEM, 2002)

2.17.2 Medidas de dispersão

As medidas de dispersão em metrologia podem ser parâmetros de avaliação sobre: o nível de resolução da média para um conjunto de medições; repetitividade/reprodutibilidade de equipamentos; operadores; laboratórios; métodos. Existem diversas maneiras para se avaliar a dispersão de um conjunto de medições, entretanto as medidas de dispersão mais utilizadas são amplitude, desvio padrão e variância.(COUTO,2001)

2.17.2.1 Amplitude

É a maneira mais simples de se avaliar a dispersão de um conjunto de medições de um mensurado. A amplitude é expressa pela diferença entre o maior e o menor valor do conjunto de medições.

2.17.2.2 Variância e Desvio Padrão

A amplitude do conjunto de medições de um mensurando não considera a totalidade dos valores do conjunto de medições, ao contrário da média aritmética.

Com o aumento do número de medições a amplitude pode crescer, mas nunca decrescer, conseqüentemente informações provenientes de valores intermediários não são detectadas. Sendo assim, torna-se necessário definir uma outra característica estatística para avaliar a dispersão do conjunto de valores, que utilizará cada valor com igual peso e que se aproximará a um número definido e constante quando o número de repetições tende para infinito.

Os cálculos da dispersão que levam em conta esta consideração são a variância e o desvio padrão. A variância de um conjunto de n observações independentes é definida como:

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left(x_i - \bar{x} \right)^2 \quad (9)$$

n = número de elementos do conjunto

\bar{x} = média aritmética das observações

x_i = valor de cada observação

A raiz quadrada positiva da variância é denominada desvio padrão e tem a mesma dimensão da média.

O desvio padrão é definido pela expressão:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left(x_i - \bar{x} \right)^2} \quad (10)$$

s = desvio padrão

n = número de elementos do conjunto

\bar{x} = média aritmética das observações

x_i = valor de cada observação

2.17.2.3 Coeficiente de variação

Para Olivieri (2004), uma pergunta que pode surgir é: O desvio padrão calculado é grande ou pequeno? Esta questão é relevante, por exemplo, na avaliação da precisão de métodos. Um desvio padrão pode ser considerado grande ou pequeno dependendo da ordem de grandeza da variável.

Uma maneira de expressar a variabilidade dos dados tirando a influência da ordem de grandeza da variável é através do coeficiente de variação (CV), definido por:

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \quad (11)$$

Onde:

s : desvio padrão

\bar{x} : média aritmética

O CV é:

- interpretado como a variabilidade dos dados em relação à média. Quanto menor o CV mais homogêneo é o conjunto de dados;

- adimensional, isto é, um número puro, que será positivo se a média for positiva; será zero quando não houver variabilidade entre os dados, ou seja, $s=0$;
- usualmente expresso em porcentagem.

Um CV é considerado baixo (indicando um conjunto de dados razoavelmente homogêneo) quando for menor ou igual a 25%. Entretanto, esse padrão varia de acordo com a aplicação.

2.17.3 ISO 5725(1994)

A ISO (International Organization for Standardization) é uma federação mundial de organismos nacionais de normalização (organismos membros da ISO). O trabalho de preparação de Normas Internacionais é normalmente realizado através de comitês técnicos da ISO. Cada organismo membro interessado em uma matéria, para qual foi estabelecido um comitê técnico, possui o direito de estar representado nesse comitê. Organizações internacionais, governamentais e não governamentais em cooperação com a ISO, também participam do trabalho. A ISO colabora estreitamente com a IEC (International Electrotechnical Commission) em todos os assuntos de normalização eletrotécnica. (ISO 5725-2(INTERNATIONAL..., 1994)

A ISO 5725(INTERNATIONAL...,1994) consiste das seguintes partes, sob o título geral de Acurácia (exatidão e precisão) dos métodos e resultados de medição:

Parte 1: princípios gerais e definições

Parte 2: método básico para a determinação da repetitividade e reprodutibilidade de um método padrão de medição

Parte 3: medidas intermediárias da precisão de um método padrão de medição

Parte 4: métodos básicos para a determinação da exatidão de um método padrão de medição

Parte 5: métodos alternativos para a determinação da exatidão de um método padrão de medição

Parte 6: uso de valores de acurácia na prática

A ISO 5725-2 (INTERNATIONAL..., 1994), utilizada nessa dissertação, foi preparada pelo comitê técnico ISO/TC 69, Aplicações de Métodos Estatísticos, subcomitê SC6, Métodos e Resultados de Medição.

A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição, chamadas condições de repetitividade: mesmo procedimento; mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as mesmas condições; mesmo local; repetições em um curto intervalo de tempo. O termo repetitividade é adotado pelo Vocabulário Internacional de Metrologia, sendo utilizado pelo Inmetro. Para a repetitividade, o Inmetro recomenda sete ou mais repetições para o cálculo da estimativa do desvio padrão.

Reprodutibilidade é o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, efetuadas sob condições variadas (mudança de operador, local, equipamentos, etc.). A reprodutibilidade refere-se aos resultados dos estudos de colaboração entre laboratórios e deve ser considerada em situações como a padronização de procedimentos analíticos a serem incluídos, por exemplo, em farmacopéias, procedimentos do CODEX, etc. (LANÇAS, 1993)

A ISO 5725-2 (INTERNATIONAL..., 1994) utiliza os dois termos, exatidão e precisão, para descrever a acurácia de um método de medição. A exatidão se refere ao grau de concordância entre a média aritmética de um grande número de resultados de ensaios e o valor verdadeiro ou de referência aceito. A precisão se refere ao grau de concordância entre resultados de ensaios.

A ISO 5725-2 (INTERNATIONAL..., 1994) provê uma descrição prática detalhada do método básico para uso rotineiro na estimação da precisão dos métodos de medição. A análise dos dados envolve três estágios sucessivos:

- Exame crítico dos dados a fim de identificar e tratar outliers ou outras irregularidades;
- Cálculo dos valores preliminares de precisão e médias;
- Estabelecimento dos valores finais de precisão e médias.

A análise dos dados primeiramente computa estimativas de: variância da repetitividade (s_r^2); variância interlaboratorial (s_L^2); variância da reprodutibilidade ($s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$) e a média.

A análise dos dados inclui uma aplicação sistemática de testes estatísticos para identificar valores discrepantes, uma grande variedade dos quais estão disponíveis na literatura e que poderiam ser usados para os efeitos desta dissertação, entretanto a ISO 5725-2 (1994) propõe a utilização de teste de Cochran.

2.17.3.1 Teste de Cochran

A ISO 5725-2 (INTERNATIONAL..., 1994) assume que, entre laboratórios, existem somente pequenas diferenças nas variâncias dentro dos laboratórios. A experiência, entretanto, mostra que esse não é sempre o caso, de modo que se propõe a realização do teste de Cochran para testar esta hipótese.

Dado um conjunto de medições, realizado em dias diferentes, originando desvios padrão s_i , todos eles calculados a partir do mesmo número de n resultados de replicações, a estatística de Cochran, C , é:

$$C = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p s_i^2} \quad (12)$$

Onde

s_{\max} é o desvio padrão mais elevado do conjunto

Daí vem que:

- a) Se a estatística de teste for menor ou igual ao seu valor crítico 5%, o item testado é aceito como correto;

- b) Se a estatística de teste for maior a seu valor crítico a 5% e inferior ou igual a seu valor crítico a 1%, o item testado é chamado de valor “desgarrado”;
- c) Se a estatística de teste for maior que o seu valor crítico a 1 %, então o item é chamado de outlier estatístico.

Se o desvio padrão mais alto for classificado como um outlier, então é conveniente que o valor seja omitido e o teste de Cochran repetido com os valores restantes. Esse processo pode ser repetido, mas ele pode conduzir a excessivas rejeições. Caso indique outros outlier, isso poderá ser uma forte indicação de que a variância dentro do laboratório é alta e convém que a totalidade dos dados desse laboratório seja rejeitada.

A partir dos dados coletados após a eliminação dos outlier, baseado no teste de Cochran, os desvios padrão de repetitividade e reprodutibilidade devem ser estimados.

2.17.3.2 Cálculo da Variância da Repetitividade, da Variância entre Laboratórios e da Variância da Reprodutibilidade.

Três variâncias são calculadas, elas são: a variância da repetitividade, a variância entre laboratórios e variância da reprodutibilidade.

A variância relativa à repetitividade (s_r):

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) s_i^2}{\sum_{i=1}^p (n_i - 1)} \quad (13)$$

onde s_i é o desvio-padrão relativo à repetitividade dos resultados do laboratório i .

A variância relativa entre laboratórios (s_l) é calculada de acordo com:

$$s_l^2 = \frac{s_d^2 - s_r^2}{\eta}$$

$$s_d^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_i (y_i - Y)^2$$

$$\eta = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_i - \frac{\sum_{i=1}^p n_i^2}{\sum_{i=1}^p n_i} \right] \quad (14)$$

A variância relativa à reprodutibilidade (s_R) é calculada seguindo a equação:

$$s_R^2 = s_l^2 + s_r^2 \quad (15)$$

A ISO 5725-2 apresenta exemplos demonstrando a aplicação das fórmulas acima.

2.17.4 Anova

O método estatístico denominado Análise de Variâncias consiste numa técnica que pode ser usada para analisar erros de medição e outras variabilidades ocorridas nos dados obtidos nos estudos de sistemas de medição. Como vantagem tem-se que este extrai um maior conteúdo de informação dos dados experimentais e além de poder fazer estimativas mais exatas das variações ocorridas no processo de medição como um todo. (BORGES, 2004)

Para um único critério de classificação (ONE-WAY ANOVA), serão comparados os efeitos de **a** tratamentos (ou níveis de um fator) alocados aleatoriamente às unidades experimentais (experimento completamente aleatorizado). No caso em estudo, o fator considerado foi o dia de análise. A Tabela X apresenta a matriz de observações do planejamento de experimentos realizado neste estudo.

Tabela 5 - Matriz de observações para n réplicas de um experimento

Dia	Observações	Total
1	$Y_{11}Y_{12}Y_{13} \dots Y_{1n}$	$Y_{1.}$
2	$Y_{21}Y_{22}Y_{23} \dots Y_{2n}$	$Y_{2.}$
.		
.		
.		
a	$Y_{a1}Y_{a2}Y_{a3} \dots Y_{an}$	$Y_{a.}$
Total		$Y_{..}$

Fonte: Borges (2004)

Notação:

Y_i : $\sum_j Y_{ij}$ total das observações sob o tratamento i

$\bar{Y}_i = Y_i/n$ média das observações sob o tratamento i

Ainda segundo Borges (2004), o método denominado ANOVA é uma técnica estatística que pode ser usada para analisar erros de medição e outras variabilidades ocorridas nos dados obtidos nos estudos de sistemas de medição. Este método permite a decomposição da variabilidade e a interação entre ambas.

2.18 COMPATIBILIDADE ENTRE RESULTADOS DE MEDIÇÃO

O critério de compatibilidade entre resultados de medição, permite decidir se dois ou mais resultados têm a mesma qualidade e conseqüentemente conduzem à mesma decisão quanto ao valor verdadeiro da grandeza. O *Western European Calibration Cooperation* em seu documento 15 recomenda a utilização de um número

normalizado para critério de avaliação da compatibilidade entre os resultados de medição. O número normalizado é:

$$En = \frac{|X_{lab} - X_{ref}|}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (16)$$

Onde:

X_{lab} : valor medido pelo laboratório avaliado

X_{ref} : valor medido pelo laboratório de referência

U_{lab} : incerteza expandida do laboratório avaliado

U_{ref} : incerteza expandida do laboratório de referência

A condição para compatibilidade entre os resultados de medição é En menor que 1.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUÇÃO

Através de cromatografia gasosa, conforme ASTM D 1945, as medições executadas para este trabalho tiveram como objetivo determinar a composição química de três diferentes cilindros contendo misturas gasosas de calibração de gás natural, comercializadas como padrões pelos fornecedores, na faixa mostrada na tabela 6. O critério de escolha dos cilindros, a apresentação da instrumentação utilizada e do tratamento matemático dos dados facilita a compreensão dessas etapas por meio da aplicabilidade dos conceitos apresentados no capítulo 2. As medições cromatográficas foram realizadas no Laboratório de Análise de Gases (Labag) do Inmetro.

Tabela 6 - Componentes do gás natural e faixa de concentração

Componente	Faixa (%)
Metano	68 – 92
Etano	0 – 10
Propano	0 – 4
n-Butano	0 – 1,20
i-Butano	0 – 1
n-Pentano	0 – 0,30
i-Pentano	0 – 0,30
Hexanos e mais pesados	0 – 0,30
N ₂	0 – 10
CO ₂	0 - 7

Fonte: ASTM D45 2001)

O Labag pertence à Divisão de Metrologia Química e tem como missão analisar misturas gasosas a partir de Padrões Primários, e futuramente produzir padrões

primários de interesse comercial, além de prestar serviços na área de qualificação/quantificação de composição de gases e disseminar o conhecimento metroológico ministrando palestras, seminários e cursos, e através da participação em congressos e publicação de artigos em revistas especializadas. O Labag com objetivo de estabelecer a comparabilidade entre os padrões de misturas gasosas de diversos países e os que possuía, assim como avaliar capacidade de medição dessas misturas gasosas, participou de diversas intercomparações, entre elas:

SIM 8.12P quantificação de CO, CO₂ e propano

CCQM K23 a, b, c quantificação dos componentes do gás natural em uma mistura preparada.

As intercomparações do SIM têm como participantes os institutos nacionais de metrologia em nível de Américas, já as intercomparações do CCQM têm como participantes os institutos nacionais de metrologia de todo mundo, desde que tenham tecnologia para participar das análises.

As atividades desta equipe são desenvolvidas no Laboratório de Análise de Gases, que, até o momento, dispõe de 02 cromatógrafos gasosos um com detetor de condutividade térmica (DCT) e ionização por chama (FID) e outro com espectrômetro de massas (CG/EM). Está em andamento a compra de mais 3 cromatógrafos, dentre eles um HPLC/MS/MS e um CG dedicado a análises de gás natural.

3.2 A ESCOLHA DOS CILINDROS A SEREM ANALISADOS

Com a metodologia de análise validada pela participação satisfatória do Labag na intercomparação internacional *CCQM K23b Natural Gas*, definiu-se os critérios de escolha dos fornecedores dos cilindros de gás natural que seriam analisados.

Atualmente os gases produzidos no país não passam por um sistema de certificação pelo Inmetro, além disso, pode-se inferir que o mercado nacional é atendido em sua

maioria por quatro grandes fornecedores de misturas gasosas especiais. Portanto, a escolha do fornecedor de dois cilindros analisados foi feita de forma aleatória dentre os fornecedores possíveis. Ressalta-se também que, um cilindro produzido pelo instituto nacional de metrologia da Holanda foi analisado. Contudo, por não ser objetivo dessa dissertação qualificar nominalmente qualquer fornecedor de padrão de mistura para gás natural os cilindros serão identificados como:

- Cilindro X
- Cilindro Y
- Cilindro Z

Dessa forma, foram analisados 3 cilindros, sendo dois de fornecedores nacionais e um de fornecedor internacional.

3.3 INSTRUMENTOS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

As técnicas de separação, tal como cromatografia gasosa (GC), vem se destacando na química analítica pela capacidade de realizar análises qualitativas e quantitativas em amostras ambientais, farmacêuticas, biológicas e em alimentos. Por isso, para analisar os diversos componentes do gás natural, utilizou-se o método relativo, denominado cromatografia gasosa. A vantagem de se utilizar esse método é a rapidez da análise, aproximadamente 18 minutos por análise, a partir de um sistema automatizado e controlado remotamente. Entretanto, apresenta a desvantagem de exigir calibração e possuir custo elevado pelo consumo de gases como, hélio, ar sintético, hidrogênio.

O sistema é composto basicamente por injetores automáticos, colunas, forno, eluição gasosa e detecção por condutividade térmica e por ionização de chama.

3.3.1 Cromatógrafo Gasoso

As medições cromatográficas foram realizadas no cromatógrafo modelo *CP-3800 Gas Chromatograph* (conforme figura 6) do fornecedor *Varian* no Laboratório de Análise de Gases (LABAG) do Inmetro.



Figura 6 - CP-3800 Gas Chromatograph

3.3.2 Método de análise

3.3.2.1 Gases Utilizados

Gás de arraste: Hélio 70psi

Gás Auxiliar: Nitrogênio 60psi

Ar Sintético: 60psi

Hidrogênio: 60psi

O equipamento é dotado de controle eletrônico de gás de arraste.

É necessário checar periodicamente o sistema de fluxo de gás de arraste contra vazamentos utilizando-se uma solução aquosa de etanol a qualquer concentração.

3.3.2.2 Válvula de Entrada

O equipamento oferece o controle de temperatura do sistema de válvulas.

temperatura: 100° C

3.3.2.3 Injetor

O sistema de injeção de amostra é constituído de aço inoxidável, ou seja, material inerte e não absorvente. Além disso, desde a válvula do cilindro até a válvula de amostragem do cromatógrafo, o sistema de injeção foi mantido a uma temperatura de 21 °C (temperatura controlada do laboratório):

volume de injeção: 500 µL

temperatura: 220° C

pressão de entrada da amostra: 20 psi

controlador eletrônico de fluxo

splitless

3.3.2.4 Forno

Foi utilizada a seguinte programação de temperatura:

Tabela 7 - Programação do forno

Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Permanência (min)	Total (min)
50	0.0	10.0	10.0
150	20.0	3.00	18.0

3.3.2.5 Detectores

A temperatura dos detectores foi mantida constante durante o decorrer de todas as análises, tanto da amostra quanto das misturas padrões de referência. Ressaltando que a temperatura dos detectores foi maior que a temperatura máxima das colunas.

TCD

Temperatura: 200 °C

Filamento de temperatura: 230 °C

Temperatura limite: 390 °C

Gás de arraste: Hélio

Conforme cromatograma da figura 7, no TCD são detectados os seguintes compostos respectivamente:

- dióxido de carbono,
- nitrogênio
- metano

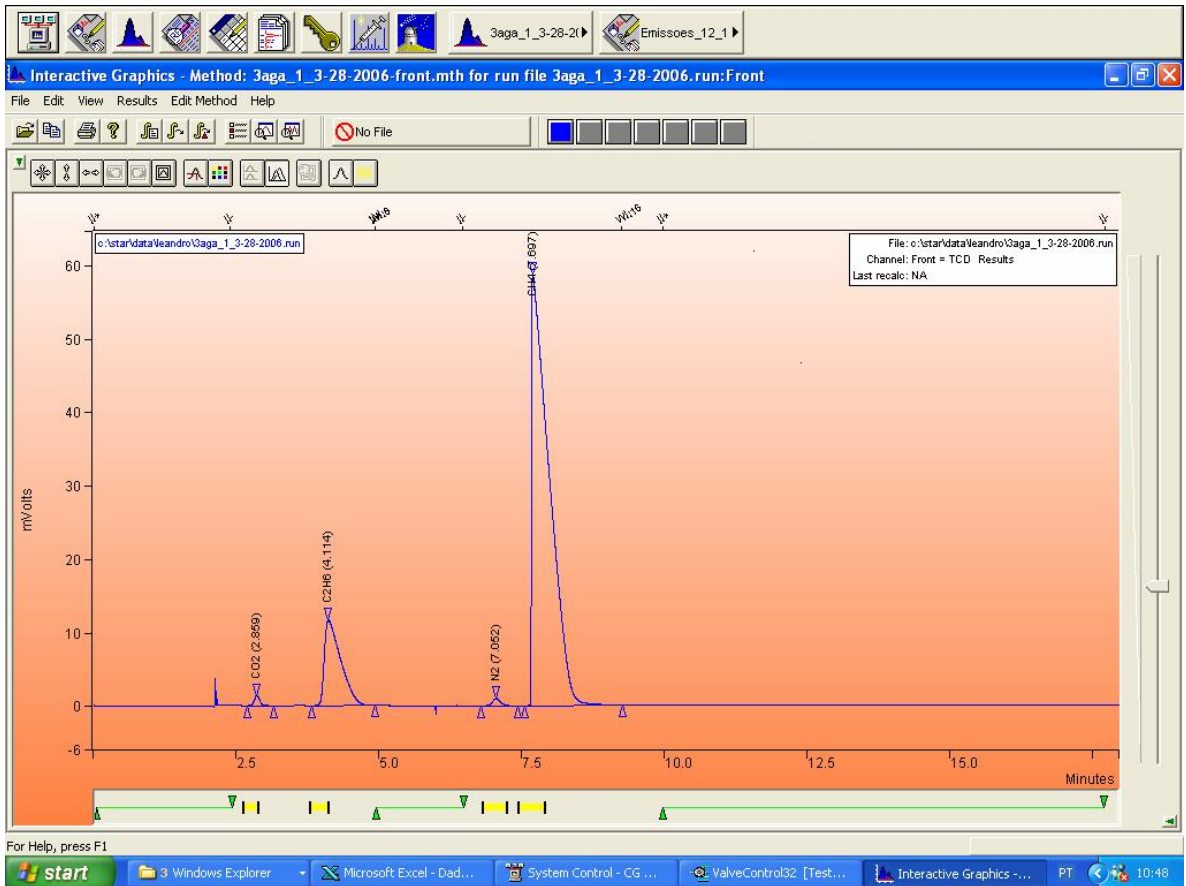


Figura 7 – Cromatograma detector TCD

FID

Temperatura: 250 °C

Fluxo de make up: 29 mL/min

Hidrogênio: 30 mL/min

Ar sintético: 300 mL/min

Nesse detector são identificados, respectivamente, os seguintes compostos: etano, propano, n-butano, i-butano, n-pentano, i-pentano e hexanos e mais pesados. A figura 8 mostra um cromatograma característico quando se utiliza o FID como detector.

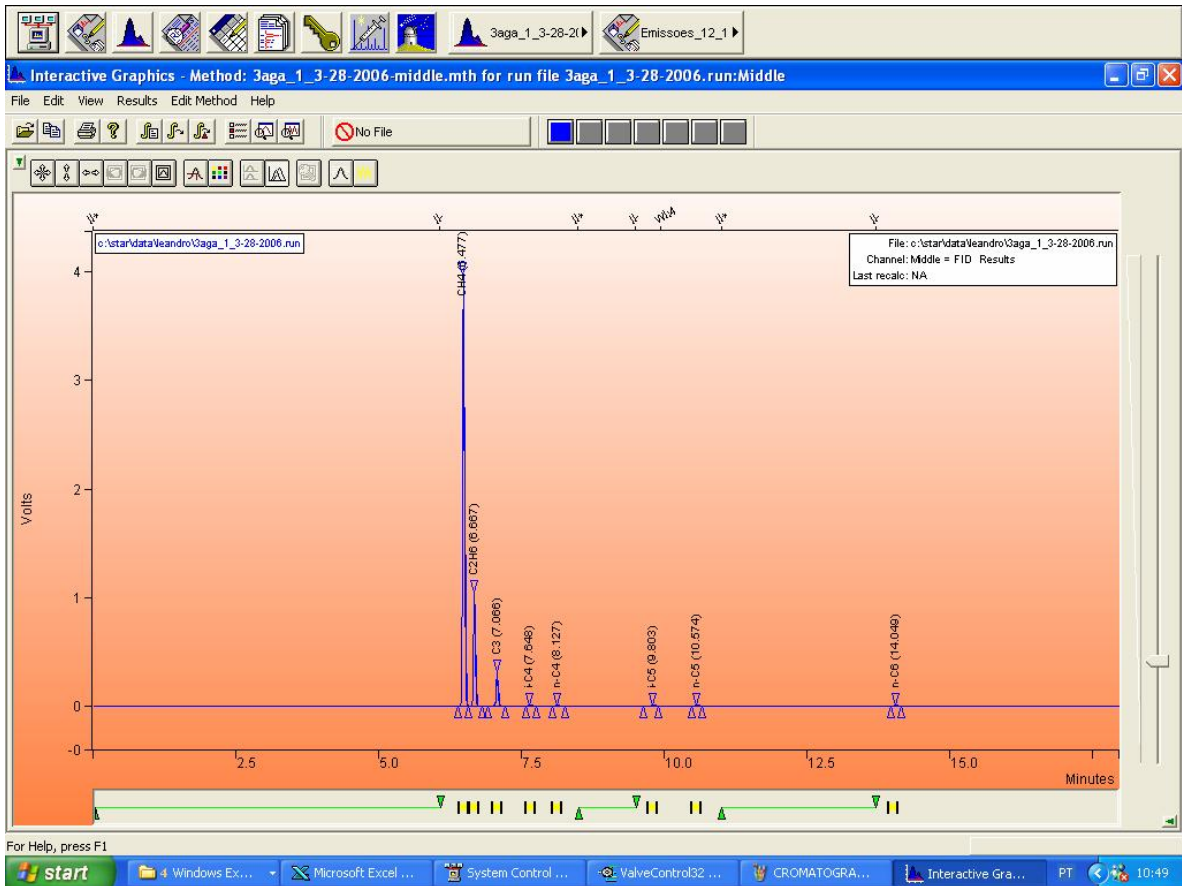


Figura 8 – Cromatograma detector FID

3.3.2.6 Colunas

O equipamento possui um conjunto de quatro colunas com os seguintes números de catálogo Varian: CP8780; CP81072; CP81073; CP81071. A figura 7 apresenta visão do forno do cromatógrafo onde se vê as colunas utilizadas nas medições.

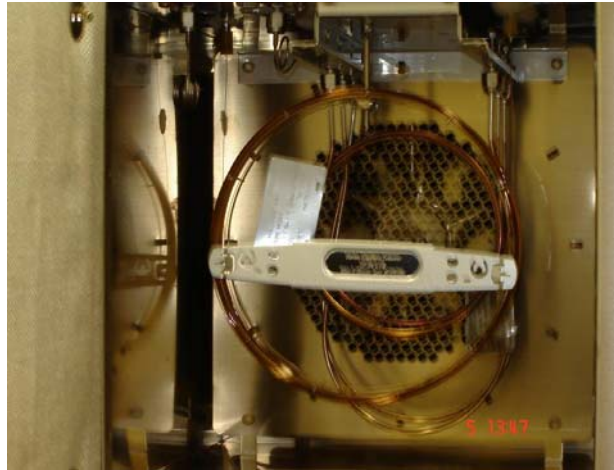


Figura 9 - Colunas Cromatográficas Utilizadas

3.3.2.7 Válvulas

Um conjunto de válvulas é utilizado pelo equipamento a fim de permitir a interrupção, reversão de fluxo e análises simultânea. A separação cromatográfica é feita usando-se a combinação das quatro colunas citadas acima e um sistema de válvulas que é acionado automaticamente obedecendo a programação do método pré-estabelecido pelo comando eletrônico do equipamento.

Mostra-se na parte superior esquerda figura 8 o sistema de válvulas onde as amostras são injetadas.



Figura 10 - Sistema de Válvulas

3.4 PADRÕES DE REFERÊNCIA

Os padrões de referência foram adquiridos no instituto nacional de metrologia da Holanda. Eles consistem em 5 cilindros, que contém diferentes concentrações dos componentes do gás natural. São também misturas gasosas isentas de umidade e foram usadas para obter a curva de calibração desejada para a faixa de trabalho. Os certificados de análise dos padrões de referência atestavam sua homogeneidade e que foram preparados segundo a norma ISO 6142 (*Gas analysis- Preparation of calibration gas mixtures - Gravimetric method*).

Os padrões de referência foram preparados segundo a norma ISO 6142. Essa norma internacional específica o método para preparação e calibração de misturas gasosas em cilindros as quais tem como alvo a acurácia da composição requerida. Ela é aplicada somente para misturas gasosas ou componentes totalmente vaporizados os quais não reagem uns com os outros ou com as paredes do cilindro. O procedimento é adequado para um método de preparação baseado em uma composição requerida com uma incerteza associada.

A norma também descreve o procedimento para verificação da composição de uma mistura gasosa preparada gravimetricamente para calibração de gases. Provê a qualidade assegurada e procedimentos de controle de qualidade adotados durante a preparação e validação dessas misturas gasosas gravimétricas. Gases de calibração com elevada acurácia podem ser obtidos através desse método para uma vasta faixa de misturas gasosas em comparação com outros métodos de preparação de misturas gasosas.

As figuras 9 e 10 mostram os padrões de referência obtidos no Instituto Nacional da Holanda, reconhecidamente competente para a confecção de padrões de referência com rastreabilidade ao Sistema Internacional de unidades.



Figura 11 - Padrões de Referência usados na Curva de Calibração



Figura 12 - Padrão de Referência

3.5 PREPARO DO EQUIPAMENTO

As condições de operação do equipamento foram ajustadas e sua estabilização ocorreu em um período mínimo de uma hora, a fim de que a linha base se apresentasse sem ruídos, oscilações e perturbações.

3.6 CALIBRAÇÃO DO EQUIPAMENTO

A calibração do equipamento para análise de misturas gasosas limita-se a determinação de uma linha reta passando pela origem, ou através de um segmento de reta, utilizando um total de cinco padrões de referência.

Para um composto específico X , incluindo as condições de operação relevantes, a função de calibração, $y=f(X)$, é uma função matemática aproximada que expressa as respostas medidas $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$, relativamente as frações molares conhecidas $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, das misturas gasosas de referência. Inversamente, a função análise, $x=g(Y)$, expressa aproximadamente as frações molares $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ em relação as respostas medidas correspondentes $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$. A função análise é necessária para calcular a fração de componentes x desconhecidos de misturas gasosas de calibração, a partir das respostas y medidas.

A função análise pode ser determinada diretamente através da determinação da função calibração e subsequente inversão.

3.6.1 Procedimento de calibração do equipamento

Especificar o intervalo analítico, isto é, o intervalo da fração molar x na calibração de misturas gasosas;

Especificar o sistema de medida a ser usado e suas condições de operação, como por exemplo, fluxo de amostra;

Especificar a função matemática a ser considerada, no caso: $y = ax + b$; os parâmetros a e b da função são determinados por regressão a partir dos resultados de calibração, ou seja, das respostas obtidas da experiência de calibração e dos dados da composição tirados dos certificados das misturas gasosas de referência usadas na calibração;

Especificar o número de pontos de calibração utilizados para se obter a função matemática, no caso desta dissertação foram adotados cinco pontos;

Selecionar dos padrões de referência misturas gasosas, de modo que as suas frações molares se encontrem dentro do intervalo de calibração escolhido. Além disso, as diferentes frações têm que estar igualmente espaçadas dentro do intervalo de análise, com um valor abaixo do limite mínimo e um valor acima do limite máximo do intervalo de análise;

Estabelecer as incertezas padrão das frações molares. Para os padrões de referência de misturas gasosas a incerteza padrão para a fração de cada um dos componentes deve ser especificada no certificado de composição da mistura;

Determinar as respostas $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$ para as frações molares $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ com as respectivas incertezas padrão $u(y_1), u(y_2), u(y_3), \dots, u(y_n)$;

Calcular os coeficientes a e b a partir de:

- a fração molar, $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$;
- as incertezas padrão da fração molar, $u(y_1), u(y_2), u(y_3), \dots, u(y_n)$;
- as respostas para cada uma das frações molares $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$;
- a incerteza padrão das respostas $u(y_1), u(y_2), u(y_3), \dots, u(y_n)$.

Os coeficientes são calculados através de uma regressão linear.

Baseado no procedimento de calibração acima, sete replicatas foram realizadas em cada um dos cinco padrões de referência a fim de construir a curva de calibração para cada

componente do padrão de referência que será usada na determinação da composição da mistura de gás natural de cada um dos três cilindros a serem analisados.

3.7 DADOS DE CALIBRAÇÃO PARA O COMPONENTE METANO

As fontes de incerteza na determinação da composição química do gás natural são: curva de calibração; padrões de referência; repetitividade das áreas dos padrões de referência.

A tabela 8 mostra a identificação dos padrões de referência utilizados na obtenção da curva de calibração. Por outro lado, a tabela 8 apresenta as concentrações e as incertezas para cada cilindro.

Tabela 8- Padrões Referência utilizados na Curva de Calibração

	FABRICANTE	CERTIFICADO	CILINDRO
Cilindro1	NMi	3220113-07	D523411
Cilindro 2	NMi	317587-01	ML6679
Cilindro 3	NMi	317587-02	ML6800
Cilindro 4	NMi	317587-03	ML6873
Cilindro 5	NMi	317587-04	ML6847

Tabela 9: Componente da Incerteza para cada MRC

	composição (C %)	incerteza expandida (U)	k	incerteza padrão u	componente da incerteza u/C
Cilindro1	68,8200	0,1000	2	0,05	0,000726533
Cilindro 2	78,9800	0,2000	2	0,1	0,001266143
Cilindro 3	83,9900	0,2100	2	0,105	0,001250149
Cilindro 4	89,9600	0,2300	2	0,115	0,001278346
Cilindro 5	92,7200	0,2300	2	0,115	0,001240293

A composição (C) e a incerteza expandida (U) o fator de abrangência (k) são declaradas no certificado de análise enviados pelo fornecedor, já a incerteza padrão (u) é calculada pela divisão de U por k, enquanto o componente da incerteza obtém-se pela divisão de u pela composição.

A tabela 10 mostra os valores das áreas das sete replicatas para cada um dos cinco cilindros que compõem a curva de calibração. Constan também os valores das médias, desvio padrão, coeficiente de variação e incerteza da área que foi calculada através da a seguir.

$$u = s\sqrt{n}$$

Onde:

s: desvio padrão

n: número de medições

Tabela 10 - Área do Padrão de Referência para o Metano

<i>Padrão</i>	<i>injeção</i>	<i>área</i>	<i>Padrão</i>	<i>injeção</i>	<i>área</i>
Cilindro1	1	1001083	Cilindro 2	1	1134466
	2	1002342		2	1136111
	3	1002038		3	1136435
	4	1000613		4	1136072
	5	1002186		5	1135990
	6	1000480		6	1137967
	7	1001736		7	1137491
<i>média</i>		1001496,85			1136361,71
<i>des. padrão</i>		766,5603			1135,5098
<i>coe. var.</i>		0,0765			0,099925
<i>inc. área</i>		289,7325			429,182374

continuação

<i>Padrão</i>	<i>injeção</i>	<i>área</i>	<i>Padrão</i>	<i>injeção</i>	<i>área</i>
Cilindro 3	1	1203162	Cilindro 4	1	1295982
	2	1207211		2	1296280
	3	1209261		3	1296427
	4	1212219		4	1295673
	5	1211349		5	1295671
	6	1211936		6	1296269
	7	1211933		7	1296852
<i>média</i>		1209581,571			1296164,857
<i>des. padrão</i>		3368,621274			425,0966277
<i>coe. var.</i>		0,278494758			0,032796494
<i>inc. área</i>		1273,219164			160,6714229

<i>Padrão</i>	<i>injeção</i>	<i>área</i>
Cilindro 5	1	1330850
	2	1334094
	3	1333938
	4	1333749
	5	1335894
	6	1333907
	7	1334764
<i>média</i>		1333885,143
<i>des. padrão</i>		1532,178017
<i>coe. var.</i>		0,114865813
<i>inc. área</i>		579,1088568

des. padrão: desvio padrão*coe. var.*: coeficiente de variação*inc. área*: incerteza da área

Observa-se no gráfico 4 a curva de calibração (concentração *versus* média das áreas) obtida após sete replicatas para cada concentração dos cinco padrões de referência adotados, além dos coeficientes angulares e lineares do segmento de reta. Ressalta-se que, baseado em valores abaixo de 1% para os coeficientes de variação para cada concentração de metano, determinou-se que as médias das áreas seriam usadas como variáveis dependentes da concentração, a fim de obter a equação da reta.

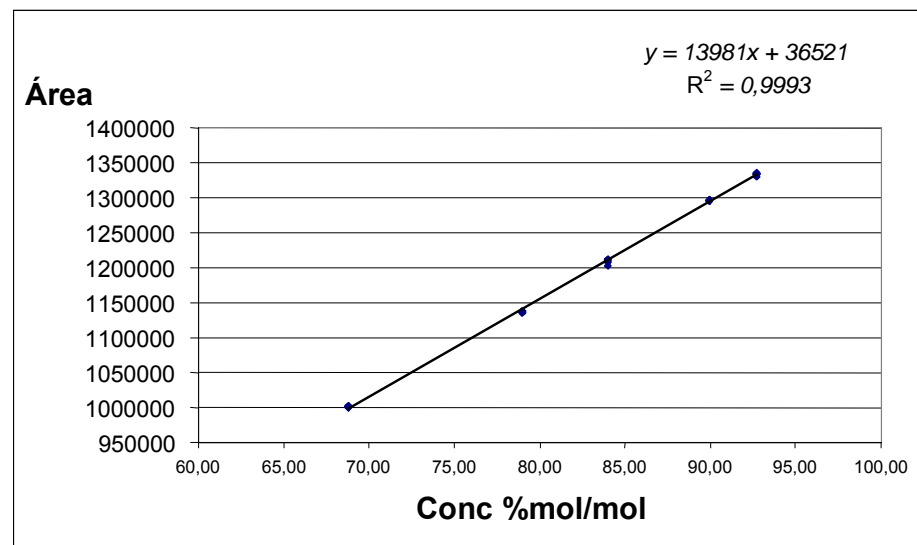


Gráfico 4- Curva de Calibração Metano

Matematicamente, a estimativa dos coeficientes de uma curva analítica a partir de um conjunto de medições experimentais pode ser efetuada usando o método matemático conhecido como regressão linear. Além dos coeficientes de regressão **a** e **b**, também é possível calcular, a partir dos pontos experimentais, o coeficiente de correlação **R**. Este parâmetro permite uma estimativa da qualidade da curva obtida, pois quanto mais próximo de 1,0, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados. Um coeficiente de correlação maior que 0,999 é considerado como evidência de um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão.

Consta no anexo A todas as curvas de calibração obtidas a partir dos padrões de referência utilizados. A tabela 11 mostra as equações das retas e R para cada componente da curva de calibração obtido.

Tabela 11 - Curva de calibração para todos os componentes

Componente	Reta	R ²
<i>Etano</i>	$Y = 2,3054E5X - 2,3204E3$	0,99990
<i>Propano</i>	$Y = 3,4599E5X - 4,4172E3$	0,99980
<i>n-butano</i>	$Y = 4,5857E5X - 2,4877E3$	0,99993
<i>i-butano</i>	$Y = 4,5572E5X - 1,9612E3$	0,99991
<i>n-pentano</i>	$Y = 559541X - 122,69$	0,99990
<i>i-pentano</i>	$Y = 556999X - 64,667$	1
<i>Hexano</i>	$Y = 671741,2774X - 313,3518$	0,99990
<i>N₂</i>	$Y = 1,7940E4X + 1,6998E3$	0,99740
<i>CO₂</i>	$Y = 1,971E4X - 4,7464E2$	0,99952

A seguir o detalhamento do cálculo de incerteza para a curva de calibração. Onde n é a ordem em que foi injetado cada padrão. Ressaltando que foram usados 5 padrões e cada um foi injetado sete vezes, portanto temos 35 injeções.

Tabela 12- Dados Usados na Estimativa de Incerteza da Curva de Calibração para o Metano

n	c(%)	Área	y	$\Delta (y)$	$\Delta (y)^2$	c ²
1	68,82	1001083	998723,29	-2359,70	5568215,561	4736,19
2	68,82	1002342	998723,29	-3618,70	13095037,95	4736,19
3	68,82	1002038	998723,29	-3314,70	10987280,3	4736,19
4	68,82	1000613	998723,29	-1889,70	3570991,293	4736,19
5	68,82	1002186	998723,29	-3462,70	11990337,47	4736,19
6	68,82	1000480	998723,29	-1756,70	3086018,319	4736,19
7	68,82	1001736	998723,29	-3012,70	9076401,47	4736,19

continuação

8	78,98	1134466	1140774,7	6308,68	39799527,67	6237,84
9	78,98	1136111	1140774,7	4663,68	21749973,48	6237,84
10	78,98	1136435	1140774,7	4339,68	18832880,51	6237,84
11	78,98	1136072	1140774,7	4702,68	22115262,04	6237,84
12	78,98	1135990	1140774,7	4784,68	21749973,48	6237,84
13	78,98	1137967	1140774,7	2807,68	18832880,51	6237,84
14	78,98	1137491	1140774,7	3283,68	22115262,04	6237,84
15	83,99	1203162	1210821,7	7659,68	22893226,66	7054,32
16	83,99	1207211	1210821,7	3610,68	7883104,513	7054,32
17	83,99	1209261	1210821,7	1560,68	10782598,24	7054,32
18	83,99	1212219	1210821,7	-1397,31	58670740,83	7054,32
19	83,99	1211349	1210821,7	-527,31	13037030,39	7054,32
20	83,99	1211936	1210821,7	-1114,31	2435730,849	7054,32
21	83,99	1211933	1210821,7	-1111,31	1952495,316	7054,32
22	89,96	1295982	1294290,9	-1691,14	278063,4137	8092,80
23	89,96	1296280	1294290,9	-1989,14	1241702,789	8092,80
24	89,96	1296427	1294290,9	-2136,14	1235025,886	8092,80
25	89,96	1295673	1294290,9	-1382,14	2859961,786	8092,80
26	89,96	1295671	1294290,9	-1380,14	3956686,51	8092,80
27	89,96	1296269	1294290,9	-1978,14	4563103,304	8092,80
28	89,96	1296852	1294290,9	-2561,14	1910316,935	8092,80
29	92,72	1330850	1332879,6	2029,62	1904792,366	8596,99
30	92,72	1334094	1332879,6	-1214,37	3913046,383	8596,99

continuação

31	92,72	1333938	1332879,6	-1058,37	6559449,135	8596,99
32	92,72	1333749	1332879,6	-869,377	4119366,199	8596,99
33	92,72	1335894	1332879,6	-3014,37	1474713,486	8596,99
34	92,72	1333907	1332879,6	-1027,37	1120163,607	8596,99
35	92,72	1334764	1332879,6	-1884,37	3550879,763	8596,99

Onde:

n: número de injeção no cromatógrafo

c: concentração declarada no certificado

Área: área obtida no cromatograma

y: área obtida através da equação da reta

$\Delta (y)$: Área – y

Com os dados acima se calculou a incerteza da curva de calibração conforme as seguintes etapas:

$$\sum c = 2901,29$$

$$\sum (c)^2 = 243027,0703$$

$$(\sum c)^2 = 8417483,664$$

$$\sum (\Delta y)^2 = 327111921$$

$$D = n \times \sum c^2 - (\sum c)^2 = 88463,7964$$

$$S^2 = \frac{\sum \Delta y^2}{n-2} = 9912482$$

$$Sa^2 = \frac{S^2 \times \sum c^2}{D} = 27231497$$

$$u(a) = \sqrt{Sa^2} = 5218,381$$

$$Sb^2 = \frac{n \times S^2}{D} = 3921,795$$

$$u(b) = \sqrt{Sb^2} = 62,6224$$

$$Ra,b = \frac{-\sum c}{\sum c^2 \times \sqrt{n}} = -0,9947$$

$$u(x)^2 = \left(\frac{1}{b}\right)^2 u(a)^2 + \left[\frac{(y-a)}{b^2}\right]^2 + 2\left(\frac{1}{b}\right)\left[\frac{(y-a)}{b^2}\right] u(a)u(b)Ra,b = 0,001757 \quad (18)$$

onde:

a: coeficiente linear

b: coeficiente angular

$u(x) = \sqrt{u(x)^2} = 0,04191$ (incerteza expandida da curva de calibração para o metano)

Incerteza da área de cada padrão de referência é obtida a partir da equação:

$$u(A) = \frac{1}{b} \times \frac{s}{\sqrt{n}}$$

onde:

b: coeficiente angular

s: desvio padrão

n: número de injeção no cromatógrafo

Tabela 13- Incerteza da Área de cada Padrão Referência (CH₄)

uA1(cilindro 1)	0,02072 mol/mol
uA2(cilindro 2)	0,03069 mol/mol
uA3(cilindro 3)	0,09106 mol/mol
uA4(cilindro 4)	0,01149 mol/mol
uA5(cilindro 5)	0,04141 mol/mol

Incerteza da concentração de cada padrão de referência, obtida a partir:

$$u(c1) = \frac{u(A1)}{C} \quad (19)$$

onde:

c: concentração

Tabela 14 - Incerteza da concentração cada padrão de referência (CH₄)

uc1(cilindro 1)	0,000301 mol/mol
uc2(cilindro 2)	0,000388 mol/mol
uc3(cilindro 3)	0,00108 mol/mol
uc4(cilindro 4)	0,000127 mol/mol
uc5(cilindro 5)	0,000446 mol/mol

3.8 DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA MISTURA GASOSA DE CALIBRAÇÃO

A determinação da composição de uma mistura gasosa de calibração consiste na determinação da fração molar e sua incerteza padrão, para cada componente da mistura. Estes valores são determinados da seguinte forma:

A. determinar a resposta y da fração molar e a sua incerteza padrão $u(y)$.

A resposta y deve estar dentro do intervalo de calibração das respostas para assegurar que a fração molar x está incluída no intervalo analítico.

B. calcular a fração molar $g=(y)$, usando a função análise determinada de acordo com o procedimento descrito em Procedimento de calibração do equipamento. O valor de entrada para este cálculo é a resposta y determinada no item anterior;

C. calcular a incerteza padrão da fração molar $u(x)$.

Conforme procedimento acima, determinou-se a composição de cada cilindro em análise, durante três dias consecutivos, sendo que, por dia, foram realizadas sete replicatas. Os resultados foram avaliados por três técnicas de análises de dados: anova, variância de repetitividade e reprodutibilidade e coeficiente de variação.

Baseado no Guia Eurachem/CITAC (2002), a incerteza expandida foi determinada para cada componente em todos os pontos de medição. As seguintes fontes de incerteza foram utilizadas para o cálculo da incerteza combinada (u): incerteza expandida da curva de calibração, incerteza do padrão de referência, repetitividade das áreas dos padrões. A incerteza expandida (U) foi obtida multiplicando-se a incerteza combinada pelo fator de abrangência $k=2$, fornecendo um nível de confiança de aproximadamente 95%.

Após as medições, calculou-se a incerteza de medição para cada cilindro.

Tabela 15 - Valores Obtidos para cada Cilindro

Componente	Cilindro X		Cilindro Y		Cilindro Z	
	concentração	incerteza	concentração	incerteza	concentração	incerteza
Metano	86,73	0,414	86,81	0,424	89,02	0,427
Etano	9,93	0,084	9,89	0,082	6,16	0,051
Propano	1,99	0,0193	1,99	0,0186	1,91	0,018
n-butano	0,043	0,008	0,045	0,002	0,299	0,00366

continuação

<i>i-butano</i>	0,056	0,002	0,055	0,002	0,199	0,00266
<i>n-pentano</i>	0,023	0,00266	0,02	0,002	0,0696	0,008
<i>i-pentano</i>	0,030	0,001	0,029	0,001	0,077	0,001
<i>Hexano</i>	0,021	0,001	0,02	0,001	0,0803	0,002
<i>N₂</i>	0,42	0,101	0,371	0,101	0,947	0,0976
<i>CO₂</i>	0,47	0,0326	0,467	0,033	1,135	0,029

A fim de qualificar os resultados obtidos, os dados foram trabalhados segundo a ISO 5725-2, além de análise de variância e coeficiente de variação. Dessa forma, buscava-se a confiabilidade metrológica nas medições, para que então comparássemos com os resultados declarados pelos fornecedores por meio do cálculo do erro normalizado.

Inicialmente os dados foram tratados de acordo com os procedimentos descritos na Norma ISO 5725-2. Portanto foi realizado em todos os desvios padrões o teste de Cochran. Ressalta-se que nenhum outlier foi observado. Então os dados foram computados, calculando-se a média total (\bar{Y}), o desvio-padrão relativo à repetitividade (s_r), o desvio-padrão entre laboratórios (s_l), o desvio-padrão relativo à reprodutibilidade (s_R) e o coeficiente de variação.

Tabela 16 - Fornecedor X

Componente	Cochran*	s_r (%)	s_L (%)	s_R(%)	Média	CV(%)
<i>Metano</i>	0436	0,10	0,47	0,48	1249259,80	0,12
<i>Etano</i>	0,514	0,43	0,63	0,77	2289078,19	0,54
<i>Propano</i>	0,504	0,45	0,63	0,77	687038,57	0,56
<i>n-butano</i>	0,568	0,48	0,18	0,51	17204,38	0,63
<i>i-butano</i>	0,530	0,49	0,21	0,53	23638,28	0,62

continuação

<i>n-pentano</i>	0,551	0,45	0,44	0,63	11043,90	0,58
<i>i-pentano</i>	0,596	0,51	0,50	0,72	16780,85	0,68
<i>Hexano</i>	0,623	0,49	0,68	0,84	13037,09	0,67
N_2	0,435	0,52	1,89	1,96	9261,61	0,61
CO_2	0,367	0,12	0,95	0,96	8830,76	0,13

*valor tabelado: 0,707

Tabela 17- Fornecedor Y

Componente	Cochran*	s_r (%)	s_L (%)	s_R(%)	Média	CV(%)
<i>Metano</i>	0,50	0,16	0,50	0,53	1250268,95	0,20
<i>Etano</i>	0,57	0,34	0	0	2278295,04	0,45
<i>Propano</i>	0,59	0,34	0,15	0,37	685920,85	0,45
<i>n-butano</i>	0,48	0,65	1,07	1,26	18267,09	0,78
<i>i-butano</i>	0,55	0,39	0,22	0,45	23305,47	0,51
<i>n-pentano</i>	0,50	0,63	1,05	1,23	10931,00	0,78
<i>i-pentano</i>	0,55	0,41	0,82	0,92	16305,57	0,53
<i>Hexano</i>	0,48	0,67	1,58	1,72	13155,85	0,82
N_2	0,78	1,29	3,10	3,36	8362,52	1,95
CO_2	0,65	0,29	1,0	1,08	8739,23	0,40

*valor tabelado: 0,707

Tabela 18 -Fornecedor Z

Componente	Cochran*	s_r (%)	s_L (%)	s_R(%)	Média	CV(%)
<i>Metano</i>	0,56	0,09	0,63	0,64	1281237,90	0,12
<i>Etano</i>	0,42	0,38	0,25	0,46	1419440,04	0,44
<i>Propano</i>	0,42	0,38	0,60	0,72	656964,38	0,43
<i>n-butano</i>	0,47	0,41	0,78	0,88	134592,90	0,49
<i>i-butano</i>	0,47	0,42	0,74	0,86	88702,90	0,51
<i>n-pentano</i>	0,52	0,44	1,01	1,10	38808,23	0,55
<i>i-pentano</i>	0,42	0,43	0,77	0,88	42797,53	0,49
<i>Hexano</i>	0,56	0,55	1,59	1,69	53524,47	0,72
<i>N₂</i>	0,70	3,49	9,64	10,26	18695,76	5,76
<i>CO₂</i>	0,39	0,10	0,09	0,14	21900,90	0,12

*valor tabelado: 0,707

O método estatístico denominado Análise de Variâncias (ANOVA), que consiste numa técnica que pode ser usada para analisar erros de medição e outras variabilidades ocorridas nos dados obtidos nos estudos de sistemas de medição, foi empregado. Como vantagem, tem-se que este extrai um maior conteúdo de informação dos dados experimentais e pode fazer estimativas mais exatas das variações ocorridas no processo de medição como um todo.

Para um único critério de classificação (entre dias), serão comparados os efeitos de várias replicatas (ou níveis de um fator) alocados aleatoriamente às unidades experimentais (experimento completamente aleatorizado). No caso em estudo, o fator considerado foi o dia de análise.

Um ponto a ser ressaltado foi a facilidade de emprego do método, uma vez que todos os cálculos a seguir foram feitos pelo software Excel, presente no Office 2000.

Tabela 19 - Anova Metano Cilindro X

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Dia 1	7	8752828	1250404	2104596
Dia 2	7	8726709	1246672,71	1346342,57
Dia 3	7	8754919	1250702,71	1380568,24

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	70589454,38	2	35294727,2	21,91	1,50181E-05	3,55
Dentro dos grupos	28989040,86	18	1610502,27			
Total	99578495,24	20				

Tabela 20- Anova Metano Cilindro Y

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Dia 1	7	8751945	1250277,86	6303399,14
Dia 2	7	8768821	1252688,71	4393952,57
Dia 3	7	8734882	1247840,29	1878730,9

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	82276241,24	2	41138120,6	9,81	0,001312119	3,55
Dentro dos grupos	75456495,71	18	4192027,54			
Total	157732737	20				

Tabela 21 - Anova Metano Cilindro Z

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Dia 1	7	8987039	1283862,71	2756423,57
Dia 2	7	8945058	1277865,43	1290993,29
Dia 3	7	8973899	1281985,57	838986,952

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	131755583	2	65877791,5	40,44	2,19299E-07	3,55
Dentro dos grupos	29318422,86	18	1628801,27			
Total	161074005,8	20				

Tabela 22 - Anova N₂ Cilindro X

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Dia 1	7	65343	9334,71429	3324,57143
Dia 2	7	64425	9203,57143	620,285714
Dia 3	7	64726	9246,57143	3039,95238

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	62572,09524	2	31286,0476	13,43	0,00026879	3,55
Dentro dos grupos	41908,85714	18	2328,26984			
Total	104480,9524	20				

Tabela 23 - Anova N₂ Cilindro Y

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Dia 1	7	59317	8473,85714	27481,1429
Dia 2	7	58316	8330,85714	2742,80952
Dia 3	7	57980	8282,85714	4727,47619

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	138212,6667	2	69106,3333	5,93	0,01050067	3,55
Dentro dos grupos	209708,5714	18	11650,4762			
Total	347921,2381	20				

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Dia 1	7	128966	18423,7143	19493,2381
Dia 2	7	136347	19478,1429	1262995,81
Dia 3	7	127298	18185,4286	1504,28571

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	6625989,81	2	3312994,9	7,74	0,00375167	3,55
Dentro dos grupos	7703960	18	427997,778			
Total	14329949,81	20				

Para o julgamento da qualidade dos resultados de medição, foi utilizado o cálculo do erro normalizado (E_n) em relação a incerteza. Valores de E_n menores do que a unidade, indicam que as medições são aceitáveis, ou seja, os valores obtidos concordam dentro das suas incertezas expandidas.

As incertezas expandidas determinadas pelo Inmetro e a declarada no certificado do fornecedor foram combinadas para compor a incerteza expandida da comparação.

$$U_C = \sqrt{(U_{\text{Inmetro}})^2 + (U_{\text{Referência}})^2} \quad (16)$$

$$E_n = \frac{|C_{\text{Inmetro}} - C_{\text{Referência}}|}{\sqrt{(U_{\text{Inmetro}})^2 + (U_{\text{Referência}})^2}}$$

Onde,

C_{Inmetro} – Concentração do componente medido pelo Inmetro

$C_{\text{Referência}}$ – Concentração do componente medido pelo fornecedor

U_{Inmetro} – Incerteza expandida calculada pelo Inmetro

$U_{\text{Referência}}$ – Incerteza expandida calculada pelo fornecedor

Tabela 24 - Erro Normalizado Cilindro X

	Inmetro		Fornecedor X		Erro Normalizado
	concentração	incerteza	concentração	incerteza	
<i>metano</i>	86,73	0,414	86,86	0	0,29
<i>etano</i>	9,93	0,084	10,08	0,03	1,57
<i>propano</i>	1,99	0,0193	2	0,01	0,12
<i>n-butano</i>	0,043	0,008	0,039	0,001	0,50
<i>i-butano</i>	0,056	0,002	0,049	0,001	3,13
<i>n-pentano</i>	0,023	0,00266	0,02	0,0004	1,24
<i>i-pentano</i>	0,030	0,001	0,030	0,0006	0,26

	Inmetro		Fornecedor X		Erro Normalizado
	concentração	incerteza	concentração	incerteza	
<i>hexano</i>	0,021	0,001	0,020	0,0004	1,27
<i>nitrogênio</i>	0,42	0,101	0,489	0,004	0,67
<i>CO₂</i>	0,47	0,0326	0,409	0,004	1,91

Tabela 25 - Erro Normalizado Cilindro Y

	Inmetro		Fornecedor Y		Erro Normalizado
	concentração	incerteza	concentração	incerteza	
<i>metano</i>	86,81	0,424	86,62	0	0,43
<i>etano</i>	9,89	0,082	10,2	0,37	0,82
<i>propano</i>	1,99	0,0186	2,07	0,52	0,15
<i>n-butano</i>	0,045	0,002	0,0396	0,62	0,01
<i>i-butano</i>	0,055	0,002	0,0505	0,62	0,01
<i>n-pentano</i>	0,02	0,002	0,0192	0,73	0,00
<i>i-pentano</i>	0,029	0,001	0,0287	0,68	0,00
<i>hexano</i>	0,02	0,001	0,0208	0,73	0,00
<i>N₂</i>	0,371	0,101	0,52	0,61	0,24
<i>CO₂</i>	0,467	0,033	0,419	0,63	0,08

Tabela 26 - :Erro Normalizado Cilindro Z

	Inmetro		Fornecedor Z		Erro Normalizado
	concentração	incerteza	concentração	incerteza	
<i>metano</i>	89,02	0,427	89,1	0,09	0,17
<i>etano</i>	6,16	0,051	6,21	0,012	0,80
<i>propano</i>	1,91	0,018	1,924	0,004	0,67
<i>n-butano</i>	0,299	0,00366	0,301	0,0012	0,52
<i>i-butano</i>	0,199	0,00266	0,1998	0,0008	0,29
<i>n-pentano</i>	0,0696	0,008	0,0701	0,0004	0,05
<i>i-pentano</i>	0,077	0,001	0,0776	0,0004	0,56
<i>hexano</i>	0,0803	0,002	0,0806	0,0006	0,13
N_2	0,947	0,0976	1,014	0,005	0,68
CO_2	1,135	0,029	1,021	0,004	3,89

Caso o laboratório calcule a incerteza do seu resultado, o valor verdadeiro deve estar dentro do intervalo de incerteza. Quando isso não acontece, esse intervalo pode estar subestimado. Nesses casos é empregado o conceito de erro normalizado, para avaliar o desempenho (INSTITUTO..., 2006).

4 CONSIDERAÇÕES

A partir dos itens apresentados nesta dissertação, faz-se oportuno tecer algumas considerações.

4.1 MATRIZ ENERGÉTICA

Constata-se em muitos países, incluindo o Brasil, um aumento expressivo no consumo de gás natural. Até 1998 o gás natural teve uma participação coadjuvante na matriz energética brasileira de apenas 2,7%. O aumento do seu consumo, através da importação de países vizinhos (Argentina e Bolívia) e da descoberta de novas reservas estão causando uma diversificação na matriz nacional. De acordo com a projeção de dados do Ministério Minas e Energia, a participação na matriz energética alcançará 12% até 2010. Nos países desenvolvidos, a sua participação na matriz energética é, em média, de 20%, com tendência para o aumento, devido ao crescimento das reservas mundiais de gás natural.

O governo é o principal propulsor à viabilização da meta, implementando inúmeros projetos para a utilização do gás natural, o mais importante deles são as várias plantas de termelétricas distribuídas pelo país.

O assunto, tanto geopolítica quanto estrategicamente, merece atenção do governo não só pela disponibilidade do combustível nos campos de produção e também por incentivar o aumento do consumo, mas também pela sua utilização como combustível ao consumidor final, isso faz do gás natural a melhor opção como solução de combustível alternativo para suprir a demanda energética da indústria brasileira em crescimento.

O aumento das reservas e da produção de petróleo, associado ao desenvolvimento tecnológico e às maiores exigências da legislação ambiental, conduziram a um aumento gradual da participação do gás natural na matriz energética brasileira.

4.2 O GÁS BOLIVIANO

Espera-se para o futuro uma grande expansão da utilização do gás natural no setor elétrico brasileiro, que trabalha com cenários que indicam um substancial crescimento na participação da geração termoelétrica, sendo que grande parte dessa geração será a partir do gás natural.

Entretanto, a expansão a médio e longo prazo da indústria do gás natural (IGN) no Brasil ficou seriamente comprometida após os problemas decorrentes das relações comerciais e políticas com a Bolívia. Os recentes episódios relativos à nacionalização das reservas de gás e a re-estatização de empresas do setor energético naquele país, representam um revés para a indústria de gás natural brasileira. Esses episódios contribuíram para criar incertezas quanto à segurança de abastecimento e, mais recentemente, quanto à sustentabilidade da competitividade do gás frente aos combustíveis concorrentes. Ainda em estágio incipiente de desenvolvimento, esta indústria enfrentou historicamente uma série de percalços relacionados tanto com a dinâmica dos investimentos, bem como com relação aos incentivos para a substituição de outros energéticos pelo gás natural, haja vista a taxa de participação desse combustível na matriz energética nacional na década passada.

Por outro lado, para a Bolívia, a exportação de gás também é essencial, pois a maior parte de sua produção vem para o Brasil. Portanto, interromper a exportação, seria uma perda enorme para o PIB boliviano. Logo, o nó da questão é o preço garantido por contrato no qual são previstos reajustes. Aí se concentrarão as negociações, pois o problema do preço do gás natural no mundo todo tenderá a ser puxado pela alta do preço do petróleo.

4.3 A QUESTÃO DO MARCO REGULATÓRIO

Os mercados gasíferos maduros dispõem de regulamentações, as quais estabelecem normas para a utilização prioritária do gás natural. Em períodos de escassez de suprimento de gás, tais documentos são aplicados de forma a beneficiar alguns segmentos em detrimento de outros.

Na Argentina, por exemplo, nos invernos mais rigorosos, os níveis de consumo do energético pelo mercado residencial elevam-se expressivamente em função de sua utilização para a calefação de ambientes. Nestas ocasiões, quando a oferta de gás é inferior à demanda total (consideradas as restrições associadas ao sistema de transporte), prioriza-se o atendimento aos usuários residenciais em prejuízo dos demais segmentos. Acentua-se, todavia, que tal critério é consensuado entre todos os agentes da cadeia de valor do gás e, posteriormente, inserido no regulamento concernente ao despacho do mesmo.

No Brasil, por sua vez, não há, até o momento, qualquer norma que verse sobre dita questão, o que resulta, em grande parte, das dificuldades para o tratamento do tema, decorrentes das distintas competências regulatórias (federal e estadual). O desenvolvimento de uma regulamentação com este fim exigiria não apenas:

- (i) a articulação entre diversas instituições governamentais (ANP, ANEEL, agências reguladoras estaduais, dentre outras) e agentes de mercado, tais quais produtores, transportadores, carregadores, distribuidores e consumidores de distintos segmentos; como também.
- (ii) o delineamento de uma fronteira precisa entre as atividades de transporte e distribuição, posto que a inexistência da mesma configura-se como um significativo obstáculo à determinação de regras de prioridade de despacho de gás a serem seguidas por transportadores e distribuidores em caso de restrição da oferta do energético ou da capacidade de transporte.

4.4 A IMPORTÂNCIA DA QUALIDADE PARA O SEGMENTO RESIDENCIAL DE GÁS

A maior parte dos Contratos de Concessão, incluindo o segmento residencial, apresentam disposições bastante gerais quanto à questão da qualidade dos serviços prestados pelas distribuidoras, estabelecendo, apenas, que a estas incumbe: “(...) prestar serviço adequado na forma prevista neste Contrato e nas normas técnicas aplicáveis”.

Tendo em vista o apresentado, convém apontar para a pertinência de que atualmente, esses Contratos de Concessão não se configuram como incentivadores da melhoria da qualidade na prestação do serviço, nem determinam indicadores técnicos e comerciais a serem respeitados pelas distribuidoras.

A comercialização do gás natural exige o controle sobre uma série de características com maior ou menor rigor em função do nicho de mercado a que se destina. Podemos citar o exemplo da importância desse controle no que tange os compostos inertes presentes no gás natural: dióxido de carbono e o nitrogênio. Sua presença em misturas gasosas reduz o poder calorífico, além de aumentar a resistência à detonação, portanto, o número de metano. O dióxido de carbono tem ação corrosiva quando na presença de água.

Portanto, a implantação da certificação de misturas gasosas na área de gás natural proporcionaria confiabilidade metrológica gerando assim condições de avaliar se suas características estão de acordo com as condições mínimas necessárias ao consumo, possibilitando o registro e apuração de ocorrências que tornem sua utilização imprópria ao consumidor.

4.5 CERTIFICAÇÃO

Mesmo com problemas burocráticos no que tange a política de preços, verifica-se que o gás natural deverá desempenhar um papel fundamental no desenvolvimento do Brasil, uma vez que possibilita a estruturação de tecnologias ambientalmente sustentáveis

atendendo a demanda energética industrial, residencial e à demanda de insumos da moderna indústria química e de materiais. Entretanto ainda não há no país um programa de certificação de padrões de misturas de gás natural. Esses padrões certificados forneceriam condições de avaliar se as características especificadas ou requeridas estão de acordo com as condições mínimas necessárias as diferentes utilizações.

A realização de ensaios em amostras de produtos é um dos meios mais freqüentemente usados para avaliar a conformidade. Tipicamente, os ensaios são efetuados segundo procedimentos padronizados estabelecidos em normas técnicas ou regulamentos. Desta forma, busca-se a garantia da qualidade dos resultados, que é um fator essencial à confiabilidade nas medições.

4.6 CERTIFICADOS DOS FORNECEDORES

Em relação aos certificados de análise apresentados pelos fornecedores pode-se mencionar que:

- não há evidencia objetiva de rastreabilidade ao Sistema Internacional de unidades nos certificados dos fornecedores nacionais;
- as incertezas reportadas para alguns componentes no certificado de um fornecedor nacional estão muito baixas quando comparadas as incertezas calculadas no mesmo cilindro pelo autor. Vale ressaltar que o autor teve seu procedimento para cálculo de incerteza validado pela participação em intercomparação internacional CCQM k23b – *Natural Gas*.

4.7 A ANÁLISE DOS CILINDROS COMERCIALIZADOS COMO PADRÕES

O procedimento descrito nesta dissertação descreve a determinação da composição química de misturas gasosas comercializados como padrões de gás natural. Apesar de

não ser objetivo desta dissertação, esta determinação fornece dados para cálculo das propriedades físico-químicas, tais como: poder calorífico (ASTM D 3588), densidade relativa. (ISO 6976).

O método pode ser resumidamente descrito como separação física dos componentes da amostra por cromatografia gasosa. O cromatógrafo é calibrado com uma mistura padrão de referência de composição conhecida sob condições idênticas de análise. Os componentes mais pesados da amostra podem ser agrupados através da reversão de fluxo do gás de arraste na forma de C_6 e mais pesados. A composição da amostra é calculada utilizando-se os fatores de resposta obtidos na calibração.

Algumas precauções devem ser tomadas para evitar causas comuns de erros:

- A umidade no gás de arraste causa problemas nas análises cromatográficas e por isso deve ser eliminada com a instalação de um filtro de sílica gel e peneira molecular na entrada do instrumento. Este procedimento foi realizado conforme pode ser visto na figura 8.

Os teores dos componentes mais pesados no gás natural são facilmente alteráveis durante o manuseio. Pode, por exemplo, ocorrer um efeito de concentração desses componentes no tubo de amostragem durante o procedimento de purga do mesmo. O efeito de superfície devido ao pequeno diâmetro dos tubos pode causar separação dos componentes como se fosse uma coluna. Assim deve-se evitar o uso de tubos de amostragem com diâmetro muito pequeno no caso de amostras que tenham componentes mais pesados que pentanos. A formação de um filme de óleo no sistema de amostragem agrava o problema e isto ocorre e amostras de gases ricos em componentes pesados. Periodicamente deve-se verificar a repetitividade do aparelho para análises de C_6 e mais pesados, fazendo várias corridas da mesma amostra.

Quando for observado um aumento dos picos referentes aos componentes mais pesados, deve-se limpar completamente a válvula e o tubo de amostragem com acetona. Também se pode minimizar essa contaminação através da purga com gás inerte.

Vale ressaltar algumas observações em relação ao sistema de injeção para introduzir a amostra no tubo de amostragem da válvula:

- A. O tubo de amostragem deve ser tal que seu volume total não exceda a 0,5mL. A limitação da quantidade de amostra a 0,5mL está relacionada à linearidade da resposta do detector para o componente metano e a eficiência de separação da coluna. Somente em casos de quantificação de compostos mais pesados (de C₆ e mais pesados) a quantidade de amostra injetada poderá ser aumentada.
- B. Para análise de C₆ e mais pesados, o tubo de amostragem deve estar aquecido a fim de se evitar a condensação no mesmo. Em relação ao equipamento utilizado havia controle eletrônico de temperatura em 100°C.

A presença de gás sulfídrico (H₂S) depende da origem bem como do próprio processo empregado no tratamento do gás e pode acarretar problemas nas tubulações e nas aplicações finais do gás natural. O H₂S na presença de oxigênio pode causar corrosão sob tensão, especialmente em cobre, podendo ser nocivo aos sistemas de transporte e utilização do gás natural. O H₂S pode ser removido antes de entrar no sistema através da utilização de pedra-pomes impregnada com sulfato de cobre. Este procedimento irá remover pequenas quantidades desse contaminante.

4.8 A ANÁLISE DOS DADOS

A necessidade de se mostrar a qualidade de medições químicas, através de sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, está sendo cada vez mais reconhecida e exigida. Dados analíticos não confiáveis podem conduzir a decisões desastrosas e a prejuízos financeiros irreparáveis. Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação. A avaliação de um método é um processo contínuo que

começa no planejamento da estratégia analítica e continua ao longo de todo o seu desenvolvimento e transferência.

Conforme procedimento descrito no capítulo 3, determinou-se a composição de cada um dos três cilindros em análise, durante três dias consecutivos, sendo que, por dia, foram realizadas sete replicatas. Calculou-se a incerteza de medição e então os resultados foram avaliados por três técnicas de análises de dados: variância de repetitividade e reprodutibilidade, coeficiente de variação e anova. Dessa forma, buscava-se a confiabilidade metrológica nas medições, para que então comparássemos com os resultados declarados pelos fornecedores por meio do cálculo do erro normalizado.

Baseado no Guia Eurachem/CITAC (2002), a incerteza expandida foi determinada para cada componente em todos os pontos de medição. As seguintes fontes de incerteza foram utilizadas para o cálculo da incerteza combinada (u):

- incerteza expandida da curva de calibração,
- incerteza do padrão de referência,
- repetitividade das áreas dos padrões.

A incerteza expandida (U) foi obtida multiplicando-se a incerteza combinada pelo fator de abrangência $k=2$, fornecendo um nível de confiança de aproximadamente 95%.

No uso geral, a palavra incerteza está associada ao conceito geral de dúvida. Entretanto, para o Guia Eurachem (2002), a palavra incerteza, sem adjetivo, se refere tanto a um parâmetro associado, quanto ao conhecimento limitado sobre um valor em particular. Incerteza da Medição não implica em dúvida quanto à validade de uma medição, ao contrário, o conhecimento da incerteza implica em uma maior confiança na validade do resultado de uma medição.

A incerteza da medição é um parâmetro que caracteriza a dispersão dos valores que poderão ser atribuídos razoavelmente ao mensurando. A incerteza da medição é a indicação quantitativa da qualidade dos resultados de medição, sem a qual os mesmos não poderiam se comparados entre si, com os valores de referência especificados ou com um padrão.

Calculada a incerteza, os dados foram tratados de acordo com os procedimentos descritos na Norma ISO 5725-2. Portanto foi realizado em todos os desvios padrões o teste de Cochran conforme equação 12. Ressalta-se que nenhum outlier foi observado, logo as medições estavam homogêneas entre si. Daí, os dados foram computados, calculando-se a média total (\bar{Y}), o desvio-padrão relativo à repetitividade (s_r), o desvio-padrão entre laboratórios (s_l), o desvio-padrão relativo à reprodutibilidade (s_R) e o coeficiente de variação.

Em relação aos resultados encontrados, observa-se que para todos os cilindros, tanto o desvio padrão relativo a repetitividade quanto ao desvio padrão relativo a reprodutibilidade os valores obtidos estão abaixo de 1%, a exceção do componente N_2 no cilindros Y e Z, apresentando valores 1,29% e 3,49% respectivamente.

A ISO 5725-2 utiliza os dois termos “exatidão” e “precisão” para descrever a acurácia de um método de medição. A exatidão se refere ao grau de concordância entre a média aritmética de um grande número de resultados de ensaios e o valor de referência. A precisão se refere ao grau de concordância entre resultados de ensaios. Portanto, valores percentuais abaixo de 1% para desvio-padrão de repetitividade (s_r) e desvio-padrão de reprodutibilidade (s_R) eram esperados. A norma não especifica esse valor tão apurado, entretanto o autor, baseado no alto valor metrológico que um padrão deve apresentar, definiu essa porcentagem.

Cabe ressaltar que a amplitude do desvio padrão calculado é tema importante. Esta questão é relevante na avaliação da precisão de métodos. Um desvio padrão pode ser considerado grande ou pequeno dependendo da ordem de grandeza da variável. Uma maneira de se expressar a variabilidade dos dados tirando a influência da ordem de grandeza da variável é através do coeficiente de variação, definido pela equação 11. O CV é interpretado como a variabilidade dos dados em relação à média. Quanto menor o CV mais homogêneo é o conjunto de dados. Normalmente, métodos que quantificam compostos em macro quantidades requerem um CV de 1 a 2%. Em métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos CV de até 20%, dependendo da complexidade da amostra.

Pode-se afirmar que, para os componentes mensurados em todos os cilindros, o CV apresentou valores menores que 1%, a exceção do componente N_2 nos cilindros

Y(1,95%) e Z(5,76%). Uma causa provável a essa observação pode ser a variação da pressão de alimentação no sistema de amostragem pode ter prejudicado a obtenção de um mesmo volume de amostra, ou ainda ter ocorrido contaminação pelo ar atmosférico. Uma possível solução a esse problema poderia ser aumentar o número de purgas do sistema escoando o gás de arraste no sentido reverso.

O método estatístico denominado Análise de Variâncias (ANOVA), que consiste numa técnica que pode ser usada para analisar erros de medição e outras variabilidades ocorridas nos dados obtidos nos estudos de sistemas de medição, foi empregado. Como vantagem, tem-se que este extrai um maior conteúdo de informação dos dados experimentais e pode fazer estimativas mais exatas das variações ocorridas no processo de medição como um todo.

Para um único critério de classificação (entre dias), serão comparados os efeitos de várias replicatas (ou níveis de um fator) alocados aleatoriamente às unidades experimentais (experimento completamente aleatorizado). No caso em estudo, o fator considerado foi o dia de análise.

Um ponto a ser ressaltado foi a facilidade de emprego do método, uma vez que todos os cálculos a seguir foram feitos pelo software Excel, presente no Office 2000.

Ressaltando que o F calculado deve ser menor ou igual ao F crítico, todos os valores calculados se enquadraram nesta condição, à exceção dos componentes da tabela abaixo, onde nota-se que os valores discrepantes parecem estar relacionados com a técnica de detecção, pois os componentes detectados por condutividade térmica apresentaram valores de F calculado maiores em relação ao F crítico.

Tabela 27: F calculado versus F crítico

Cilindro X		
Componente	F calculado	F crítico
*CH ₄	21,91	3,55
*CO ₂	53,98	3,55
*N ₂	13,43	3,55

Cilindro Y		
Componente	F calculado	F crítico
*CH ₄	9,81	3,55
*CO ₂	12,91	3,55
*N ₂	5,93	3,55
iC ₅	4,11	3,55
C ₆	5,63	3,55
Cilindro Z		
*CH ₄	40,44	3,55
*N ₂	7,74	3,55
iC ₅	5,41	3,55
C ₆	8,56	3,55

*detectado por TCD

Analisando-se os dados reportados, observou-se que, apesar da análise de variância para os compostos CH₄, CO₂, iC₅, C₆, terem apresentado uma variação acentuada, os valores obtidos para coeficiente de variação, desvio de repetitividade e reprodutibilidade mostraram-se bastante satisfatório, apresentando variações inferiores a 1%, desempenho excelente e comparáveis as intercomparações já realizadas no âmbito internacional.

5 CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

O gás natural tem excelentes características técnicas, econômicas e ambientais, permitindo que este combustível se apresente como alternativa para a matriz energética do país. A comercialização do gás natural exige o controle das suas características físico-químicas em função do mercado consumidor. Assim, existe a necessidade de que os ensaios produzam resultados confiáveis e rastreáveis, com o uso harmonioso da metrologia e da normalização, propiciando a redução dos custos associados à produção de bens e serviços, mediante a sistematização, racionalização e ordenação dos processos, com a conseqüente economia para clientes e fornecedores.

Com base no referencial teórico, na análise experimental e nas considerações finais desenvolvidas nesta dissertação, pode-se concluir:

- (A) A fim de aplicar, avaliar e aprofundar muitos dos conhecimentos adquiridos quando da pesquisa exploratória, o estudo de caso foi realizado consistindo na determinação da composição química de misturas gasosas comercializadas como padrões.

Para o julgamento da qualidade dos resultados de medição, foi utilizado o cálculo do erro normalizado (E_n) em relação à incerteza. Valores de E_n menores do que a unidade indicaram que as medições são aceitáveis, ou seja, os valores obtidos concordam dentro das suas incertezas expandidas declaradas pelos fornecedores em seus certificados de análise. Esse fato é importante quando se leva em consideração:

- a importância que o gás natural pretende ocupar na matriz energética nacional;

- a importância de discutir e avaliar ferramentas que contribuem à melhoria dos resultados de medição do gás natural;
- e os problemas que podem ser causados por medições errôneas no cálculo do poder calorífico, afetando diretamente o preço final ao cliente.

(B) Intensamente baseado no gás boliviano, a reforma energética brasileira aposta no crescimento da convergência entre as indústrias de gás e elétrica, principalmente para evitar outra crise de oferta de eletricidade. Porém, este objetivo apresenta grandes barreiras no país, dado o desnível de desenvolvimento de ambas as indústrias. A crise com a Bolívia demonstrou a vulnerável dependência do Brasil em relação ao gás natural daquele país.

(C) Na maioria dos países do mundo, a regulação da indústria de gás natural é levada a cabo por seus respectivos entes reguladores nacionais. Contudo, o Brasil apresenta particularidades quanto a esta atribuição, uma vez que a mesma encontra-se sob responsabilidade tanto da esfera federal quanto da estadual. Enquanto a Lei nº 9.478/97 determina que a ANP – entidade integrante da Administração Federal Indireta, vinculada ao Ministério de Minas e Energia – regule as atividades de exploração, produção, importação e transporte de gás natural, a Constituição Federal de 1988, conforme explicitado de antemão, estabelece, em seu artigo 25, § 2º, que: “cabe aos Estados explorar diretamente, ou mediante concessão, os serviços locais de gás canalizado, na forma da lei, vedada a edição de medida provisória para a sua regulamentação”.

Neste contexto, verifica-se que a referida dicotomia de responsabilidades regulatórias sobre o setor nacional de gás pode

- (a) originar conflitos de competência entre a União e os Estados brasileiros, sobretudo, devido à inexistência de uma fronteira bem delimitada entre as atividades de transporte e distribuição; e

(b) gerar dificuldades para o tratamento de temas como o estabelecimento de regras para a priorização de despacho de gás em caso de restrição da oferta do energético ou da capacidade de transporte.

(D) A vantagem do gás não está somente ligada ao produto, mas ao processo. Os produtos submetidos à queima direta, como o vidro, dependem da pureza do gás para elevar o padrão de qualidade. A lista inclui cerâmicas com revestimento, produtos alimentícios, automóveis e eletroeletrônicos. São indústrias em que a presença de contaminantes pode ocasionar prejuízos incalculáveis. Portanto,

- levando-se em consideração a qualidade requerida, o volume de gás natural comercializado e a importância do mesmo na matriz energética, evidenciou-se a necessidade de certificação das misturas gasosas comercializadas como padrão;
- a estatística adequada é uma poderosa ferramenta na detecção de desvios que afetem o resultado.

(E) A incorporação da metrologia como parte integrante da política das empresas é imprescindível para que as indústrias conquistem e, principalmente, mantenha uma posição de destaque no mercado, decorrente do padrão de qualidade de seus produtos. Nos últimos anos, o esforço para a obtenção de resultados confiáveis vem aumentando visivelmente. A utilização de metodologias normalizadas e a busca de referências são tendências observadas nos laboratórios. Quando a questão é analisada do ponto de vista econômico, a diminuição da porcentagem de erros e o ganho de credibilidade junto aos clientes são fatores que pesam tanto ao laboratório que presta serviços quanto à indústria que coloca seu produto no mercado. O atendimento às exigências formalizadas através de normas e regulamentos tem se constituído em um fator relevante nas relações comerciais entre empresas e frente ao consumidor. Portanto, a elaboração deste trabalho é uma das formas de aumentar a conscientização dos usuários de

padrões de gás natural sobre a importância de usar padrões com rastreabilidade na calibração de seus equipamentos.

5.2 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

As seguintes sugestões podem ser indicadas para trabalhos futuros:

- determinação de contaminantes em gás natural, por exemplo: mercúrio, gás sulfídrico;
- impactos de um programa de ensaio de proficiência em gás natural;
- impacto da eco eficiência nas tecnologias de gás natural;
- estudar as principais tecnologias de cogeração e às interações entre a geração de energia elétrica e a produção da energia térmica no âmbito do gás natural.

REFERÊNCIAS

Agência Nacional de Petróleo - ANP (1998). Considerações Sobre o Processo de Formação de Preços de Gás Natural o Brasil. Superintendência de Comercialização e Movimentação de Gás Natural. Disponível no site: http://www.anp.gov.br/doc/gas/Contratos_Distribuidoras.pdf acesso em maio de 2006.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO - ANP (2004). Considerações Sobre o Processo de Formação de Preços de Gás Natural o Brasil. Superintendência de Comercialização e Movimentação de Gás Natural. Disponível em: http://www.anp.gov.br/doc/gas/Formacao_do_Preco.pdf acesso em maio de 2006.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO – ANP. Portaria ANP nº 104, de 8.7.2002 - DOU 9.7.2002.

ALINK A, MILTON M. J. Metrologia, vol:36, pag:155-158;1999.

ALINK A, MILTON M. J. Metrologia, vol:37, pag:35-49;2000.

ALMEIDA, E., Crise do gás boliviano e o futuro da indústria de Gás Natural no Brasil, Cadernos de Energia nº 8, Centro de Estudos de Energia – ENERGE 2006.

ALONSO, P.C.R., Organização da Indústria Brasileira de Gás Natural e Abrangência de uma Nova Legislação, Superintendência de Comercialização e Movimentação de Gás Natural, ANP, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. Disponível em <http://www.abnt.org.br/certificacao.htm> Acesso em Março de 2006.

BACOCOLI, G., Bolívia: **Lições a serem aprendidas**. Disponível em http://www.olharvirtual.ufrr.br/2006/imprimir.php?id_edicao=133&codigo=4. Acesso em 16/08/2006.

BORGES, R. M. H: **Estatística: uma ferramenta para Validação de ensaios**. Rio de Janeiro: Inmetro, 2004. Apostila de treinamento

BRANDÃO, J.A.S.L., GUARDADO, L.R. A exploração do Petróleo no Brasil” In: Schlumberger (org) Brasil, pp 2-14, 1998 Schlumberger (org) Brasil, pp 2-14, 1998

BUNCH, B. **The history of science and technology**. USA: Houghton Mifflin Books, 2004.

COMGÁS. **O gás natural no mercado energético brasileiro**. São Paulo: COMGAS, 2001.

COSTA, H. H. L. M. **A regulação da indústria do gás natural no Brasil: fatos e desafios**. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

COUTO, P. R., G. Valente, J. C. **Estimativa de incerteza na análise química**. Rio de Janeiro: Inmetro, maio 2001. p. 13-14, Apostila de Treinamento.

DE LEER, E. W. B. The role of gas standards in chemical metrology. **Interamerican Workshop on Metrology Chemistry**, Rio de Janeiro, pág. 95-115, 1997

DUBE, G., Metrology in chemistry – a public task. **Accreditation and Quality Assurance**, [s.n.], n.6, p.3-7, 2001.

EURACHEM (2002). Disponível em: <http://allchemistry.iq.usp.br/pub/metabolizando/Beta021115.pdf> Acesso em maio de 2006.

FERNANDES A., FONSECA M. V. de A, ALONSO P. S. R., Natural gas in Brazil's energy matrix: demand from 1995-2010 and usage factors. **Energy Policy**, [s.l.], n.33, p. 365-386, 2005.

FERNANDES, E.S.L. **Mecanismos de regulação tarifária na indústria de gás natural: o caso do gasoduto Brasil-Bolívia**. Tese (Doutorado em Energia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

GILLESPIE, A., UPTON, S. Marketing valid analytical measurement. **Accred Qual. Assur.** [s.l.], n. 4, p. 45-49, 1999.

IENO, G. O., NEGRO, L. A. **Usinas termoelétricas a vapor e a gás natural**. São Bernardo do Campo: FEI, 1999.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. INMETRO. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/qualidade/certificacao.asp> Acesso em maio de 2006.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 5725-2**: acurácia (exatidão e precisão) dos métodos e resultados de mediação. Parte 2 ,1994.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO Guia 43-1**: ensaios de proficiência por comparações interlaboratoriais Parte 1: desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência. 1999.

ISA-COLORADO. **Natural gás**. Disponível em: <http://isa.colorado.edu/essence/texts/naturalgas.htm> Acesso em: dez, 2005

KIDSTON, A.G.; GEOPH, P.; BROWN, D.E.; ALTHEIM, B.; SMITH, B. M. Hydrocarbon potential of the deep-water scotian slope, **Anais** Canada-Nova Scotia Offshore Petroleum Board, 2003.

KRAUSE G. G., Pinto Jr, H. Q. Estrutura e regulação do mercado de gás natural especificidades do caso brasileiro. Rio de Janeiro: ANP, 1998

LANÇAS, F. M.; **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: Acta, 1993

LAUREANO, F.H.G. **A indústria de gás natural no Brasil e a viabilização de seu desenvolvimento**. Monografia (Graduação em Economia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

LONGO, R.M.J. Gestão da qualidade: evolução histórica, conceitos básicos e aplicação na educação. In: SEMINÁRIO GESTÃO DA QUALIDADE NA EDUCAÇÃO: EM BUSCA DA EXCELÊNCIA. Brasília: Senac, 1996. Texto para Discussão no 397. Disponível em: http://www.ipea.gov.br/pub/td/td_397.pdf Acesso em: 03/2006.

LOURENÇO, S. R. **Gás natural: perspectivas e utilização**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade de Campinas, São Paulo, 2003.

MERCEDEZ BENZ DO BRASIL. **Veículos comerciais e meio ambiente**. São Paulo. Diretoria de Desenvolvimento e Engenharia Experimental, 1989.

MILAN, M., FERNANDES, R. A. T. Qualidade das Operações de Preparo de Solo por Controle Estatístico de Processo. **Scientia Agricola**, v.59, n.2, p.261-266, abr./jun. 2002

MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA-MME. Comissão de Gás Natural. **Relatório da Comissão constituída através do Decreto de 18 de julho de 1991 para o aproveitamento do gás natural**. Brasília. MME, 1992

MONTEIRO, S. **O gás natural combustível**. São Paulo. Comgás, 1998.

NOGUEIRA, L.A.H. Produção e processamento de petróleo e gás natural no Brasil: perspectivas e sustentabilidade nos próximos 20 anos Agência Nacional do Petróleo Rio de Janeiro: ANP, 2003.

OLIVEIRA, Jorge Eremites de . Gasoduto bolívia-brasil e o patrimônio:arqueológico brasileiro. **Ciudad Virtual de Antropología y Arqueología**. Disponível em: <http://www.naya.org.ar/congreso/ponencia3-1.htm>. Acesso em maio de 2006.

OLIVIERI, J. C. Programa Interlaboratorial. **Proposta de modelo para interpretação de resultados de análises químicas**. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. 133 p.

PASSOS, M. F. S. **O gasoduto Bolívia-Brasil** Disponível em: <http://ecen.com/eee10/gasp.htm>. Acesso em maio em 2006.

PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS. **Plano estratégico do sistema Petrobras**. Disponível em: www.petrobras.com.br. Acesso em maio de 2006.

PITANGA, F. J. **Combustão de líquidos e de gases**. São Bernardo do Campo: FEI, 1992.

ROSA, L.P. et al. O gás natural na América Latina, no Brasil, no Estado do Rio de Janeiro. **Cadernos de Energia**, São Paulo, nº 8, Centro de Estudos de Energia - ENERGE, Junho. 1995

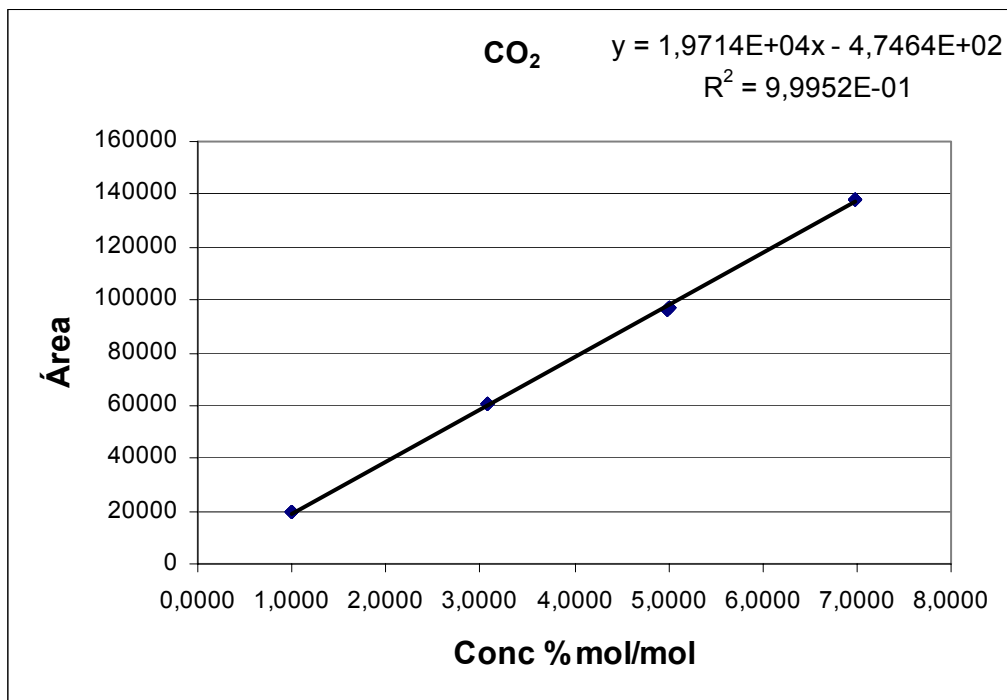
SANTOS, E.M.D., et al. **Gás natural: estratégias para uma energia nova no Brasil**. São Paulo: BR e Fapesp, 2002

SILVA, V. M. L. P. A. Demanda e tendências em metrologia química no Brasil. In: INTERAMERICAN WORKSHOP ON METROLOGY CHEMISTRY, p. 207-222, Rio de Janeiro, 1997

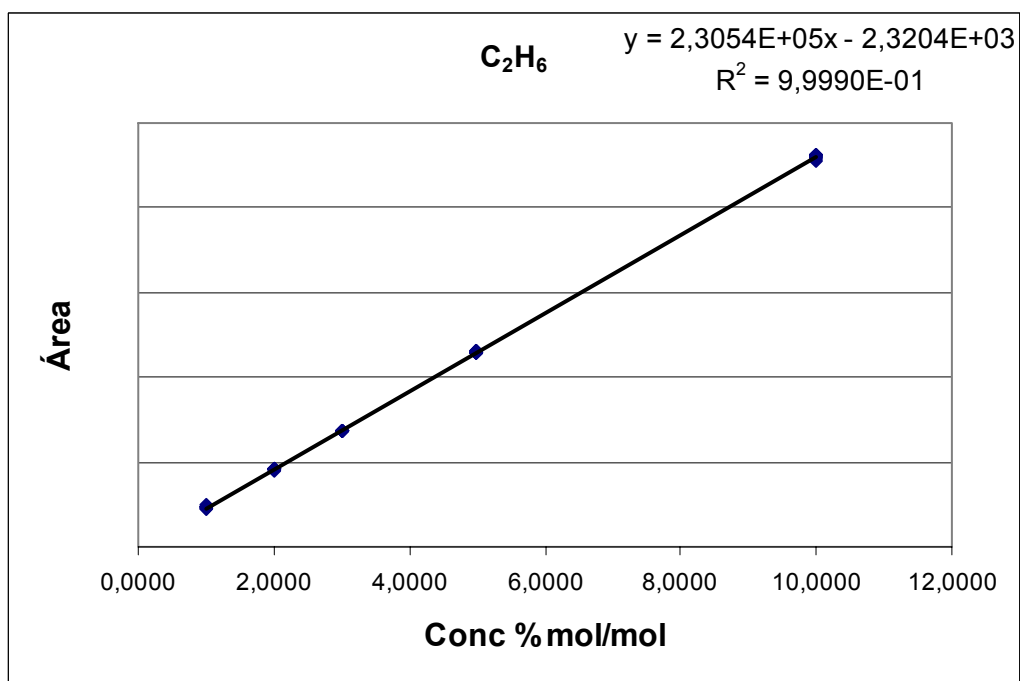
SMILES, S. **Men of invention and industry**. USA - eBookMall, 2005.

VENÂNCIO, J., SANT'ANNA, J, SAMPAIO, F, NEIVA, E. Portaria Inmetro para sistemas de medição de gás natural - a transposição de um paradigma da metrologia. In: METROLOGIA PARA A VIDA SOCIEDADE BRASILEIRA DE METROLOGIA (SBM) METROLOGIA-2003 Setembro 01-05, 2003, Recife, Pernambuco – Brasil.

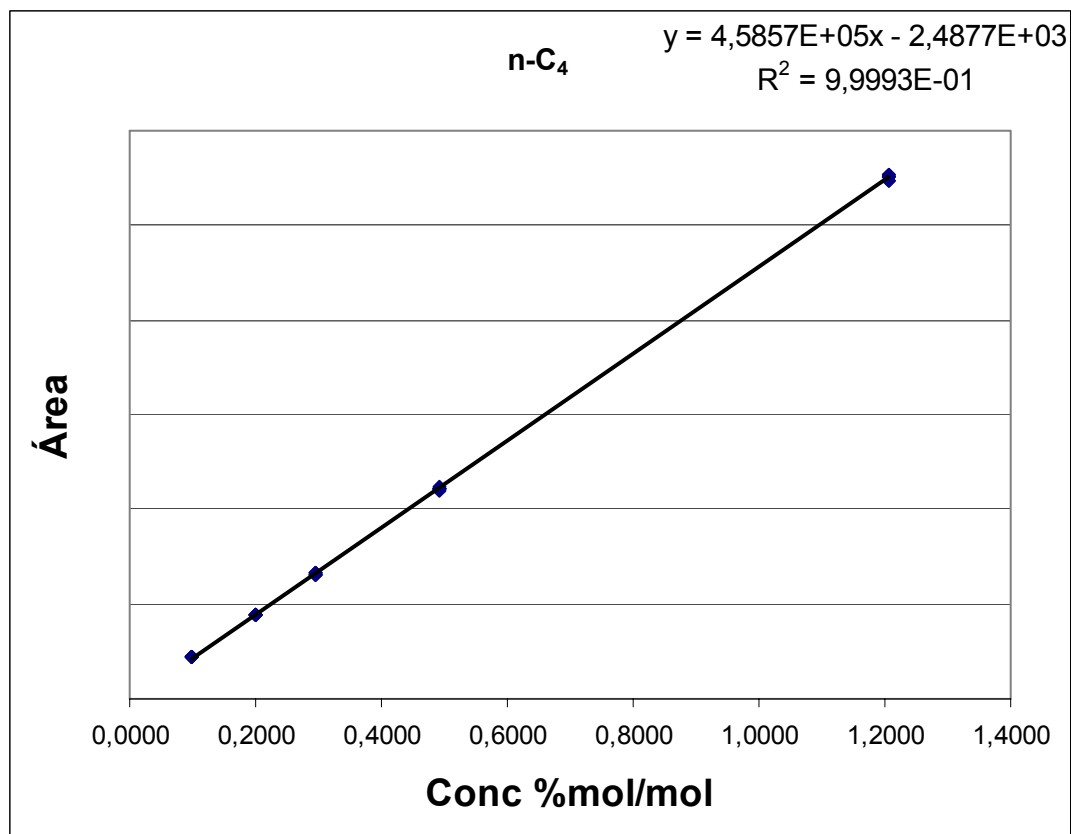
ANEXO A- Gráficos de calibração



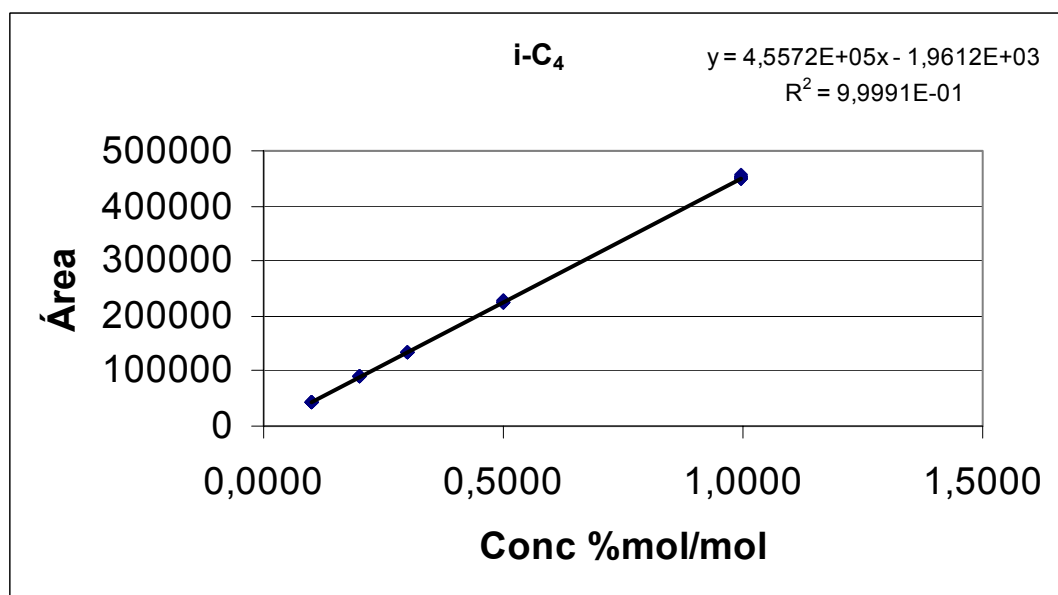
curva de calibração para o dióxido de carbono.



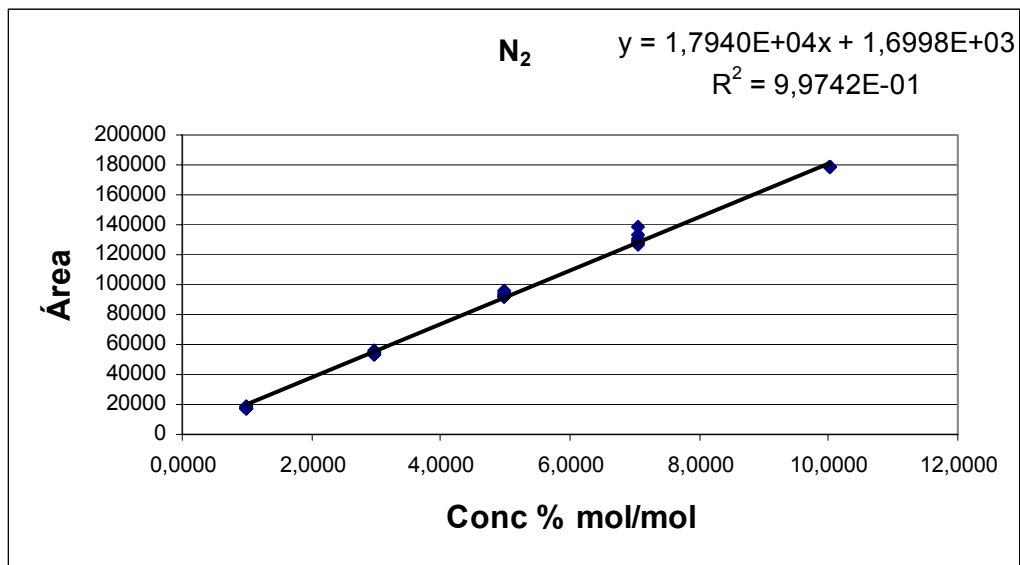
curva de calibração para o etano.



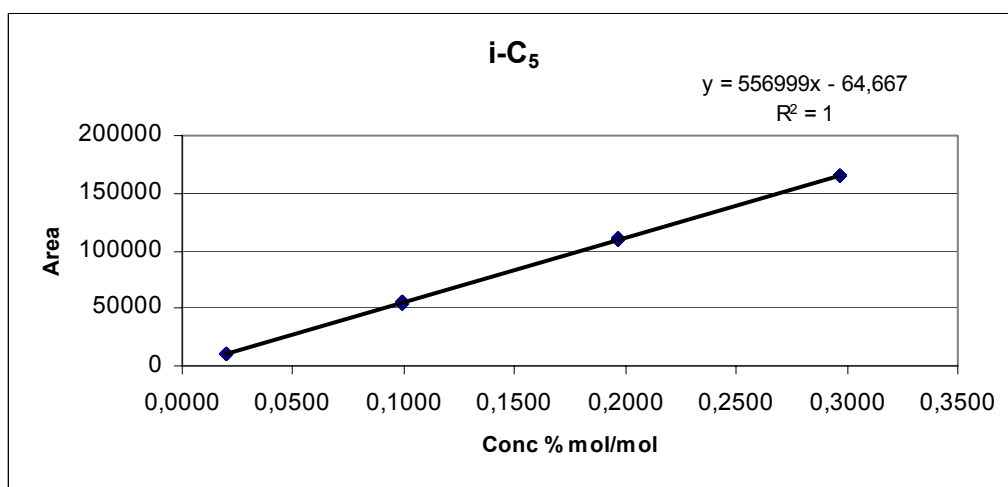
curva de calibração para o n-butano.



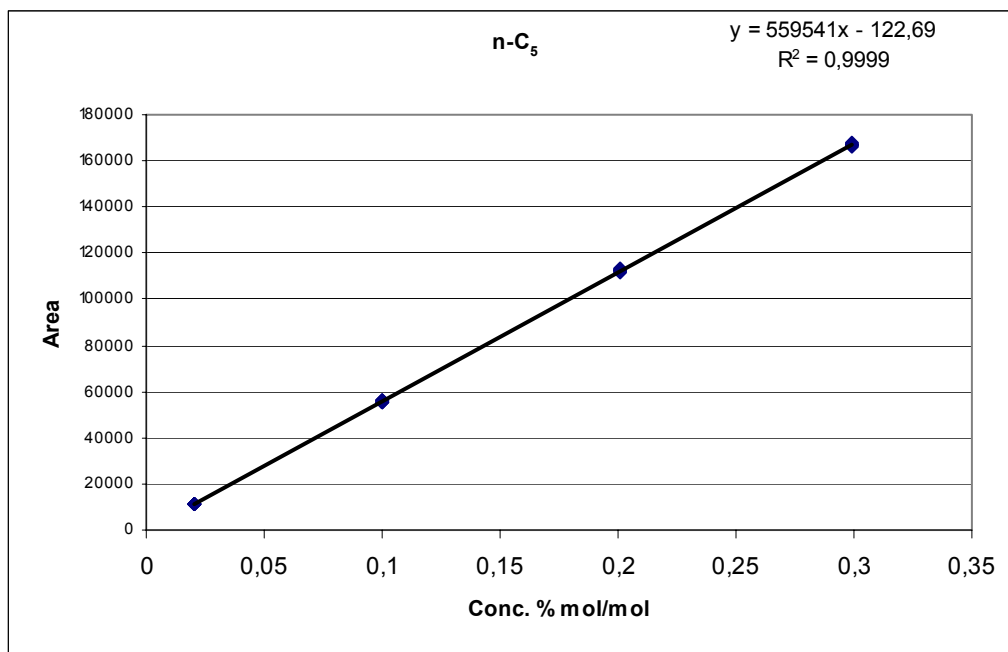
curva de calibração para o iso-butano.



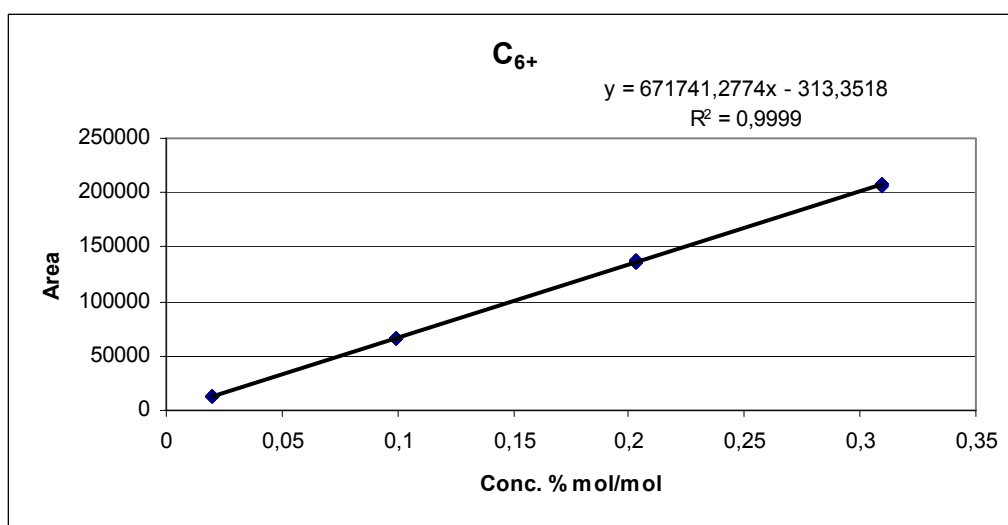
curva de calibração para o nitrogênio.



curva de calibração para o iso-pentano.



curva de calibração para o n-pentano.



curva de calibração para hexano e pesados.

